# LE JOURNAL DE PHYSIQUE

ET

# LE RADIUM

# APERÇU SUR LES ACIERS DU POINT DE VUE DE LEUR RAPPORT AVEC LA PHYSIQUE (1)

Par ALBERT PORTEVIN.

Sommaire. — Il y a intérêt, pour les physiciens, à porter leur attention vers les aciers actuels, non seulement en raison des remarquables propriétés physiques qui ont été obtenues, mais aussi en raison de leurs propriétés mécaniques, lesquelles doivent être envisagées sous le double aspect de leur caractérisation et des valeurs atteintes actuellement.

La caractérisation adoptée pour les propriétés mécaniques fait appel à des paramètres ou coefficients conventionnels qui sont à proprement parler des coefficients d'identification, expression des propriétés complexes, fonction de nombreux facteurs dont on souligne la différence avec les propriétés physiques.

Ils doivent servir de trait d'union entre les fabricants et les utilisateurs, chacun d'eux ayant établi, par une longue expérience, leurs rapports avec les conditions et facteurs de fabrication d'une part, et les conditions d'emploi d'autre part.

La classification des aciers industriels se fait, en général, soit d'après la composition chimique

élémentaire, soit d'après les propriétés mécaniques. Il est donné un essai de classification synoptique basé sur la structure, cristalline et micrographique, en tenant compte des propriétés caractéristiques, mécaniques et chimiques, à froid et à chaud, après avoir rappelé très sommairement les notions essentielles concernant la transformation et la structure des aciers.

On en dégage des indications utiles pour la construction des appareils de physique et des réflexions générales concernant le rôle de solutions approchées ou temporaires, quelque problème théorique qui se pose ainsi que les apports de la métallographie à la physique.

En conclusion, on compare les progrès de la métallurgie à ceux de la physique, en admettant que le progrès est fonction exponentielle du temps.

#### Introduction.

1. Objet de l'exposé. — Si j'ai, après un notable hystérésis, accepté la suggestion de notre Président Chevenard de vous entretenir des aciers, c'est que, je crois — et c'est là mon excuse — que ce sujet n'a pas encore été abordé devant vous, quoiqu'il mérite cependant de retenir l'attention des physiciens à divers points de vue. En voici quelques-uns :

1º Dans l'utilisation des aciers pour les appareils de physique, il importe de connaître les ressources que peut offrir la sidérurgie ainsi que les difficultés qu'elle rencontre à l'heure actuelle.

2º Mais, auparavant, il est bon de définir les propriétés qui servent couramment à caractériser ou à identifier ces produits, non pas tant les propriétés physiques que vous connaissez, mais les

(1) Conférence faite à la Société française de Physique, le 5 juin 1941.

propriétés mécaniques qui sont pratiquement définies par des paramètres conventionnels sur lesquels il ne me paraît pas inutile d'appeler l'attention des physiciens. S'ils voulaient un peu se pencher vers ces problèmes de caractérisation mécanique, ils apporteraient sans nul doute un précieux concours dans un domaine demeuré à peu près exclusivement, jusqu'à présent, l'apanage des ingénieurs.

Aussi bien, c'est par l'intervention de ces propriétés mécaniques dans leur caractérisation courante et commerciale que les produits métallurgiques appartiennent à la physique. Et, en cela, ils diffèrent des produits chimiques, lesquels sont définis par leur composition chimique usuelle.

On peut dire que la métallurgie, tant comme branche de la science que comme branche de l'industrie, est à cheval sur la physique et la chimie; elle appartient autant à l'industrie chimique qu'à l'industrie mécanique.

3º Enfin, ce qui est essentiellement du domaine

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM. — SÉRIE VIII. — T. IV. — Nº 2. — FÉVRIER 1943.

du physicien, c'est l'étude des phénomènes et facteurs qui permettent l'obtention de ces propriétés, lesquelles sont fonction de la structure envisagée à tous ses degrés et avec toutes ses transformations.

2. Limitation du sujet. — Comme vous le voyez, j'ai limité mon exposé aux aciers d'une part,

aux propriétés mécaniques d'autre part.

Parmi les produits métallurgiques industriels, nous n'envisagerons en effet que les aciers; nous laisserons de côté les alliages légers qui ont été déjà présentés devant vous, les alliages de cuivre et de nickel dont les métaux de base font actuellement défaut, les alliages blancs ou alliages fusibles, parmi lesquels cependant ceux à base de plomb et de zinc sont tout à fait d'actualité comme produits de remplacement : ceux de plomb pour les alliages de frottement, ceux de zinc comme succédanés de certains alliages de cuivre.

Je laisserai même de côté les fontes, malgré l'intérêt qu'elles présentent pour le frottement et l'obtention des produits moulés, et malgré les grands progrès réalisés depuis une vingtaine d'années au point de vue de leur résistance mécanique. Mais il faut savoir se limiter et le sujet ainsi circonscrit est encore tellement vaste que je me bornerai à un simple aperçu, un coup d'œil d'ensemble forcément un peu superficiel. A vrai dire même, ce sera plutôt une causerie au cours de laquelle, en toute simplicité, je vous ferai part de réflexions, dont une carrière déjà longue m'a convaincu de l'importance, tout en vous demandant votre indulgence si elles vous apparaissent banales et élémentaires.

Je m'excuse aussi d'aborder devant vous une question de science appliquée, ou d'application de la science, bien loin des préoccupations de haute théorie auxquelles vous êtes accoutumés. Ce sera une détente, une diversion qui vous inclinera, je

l'espère, à la bienveillance à mon égard.

Si, d'autre part, je me limite volontairement aux propriétés mécaniques, ce n'est certes pas que ces propriétés dominent exclusivement l'emploi des métaux; loin de là : le choix d'un alliage, d'un matériau métallique, dépend de beaucoup d'autres facteurs que nous pouvons grouper en trois catégories :

- 1º Propriétés à l'état d'emploi, non seulement propriétés mécaniques, mais aussi propriétés physiques et chimiques; propriétés qui sont envisagées dans les conditions d'usage, notamment de température et d'atmosphère;
- 2º Procédé de façonnage permettant l'obtention de la forme désirée; propriétés plus complexes, encore plus malaisées à définir, et qui sont mises en jeu lors de l'obtention des pièces moulées, forgées, embouties, etc....

Dans cette catégorie il faut en outre y introduire les propriétés mises en jeu lors des traitements thermiques (propriétés de trempe), lors de la préparation des surfaces (aptitude de polissage), lors de la préparation d'assemblages, notamment par soudure:

3º Enfin, ce que l'on pourrait appeler les propriétés économiques, c'est-à-dire le prix et les possibilités matérielles de réalisation. Ce sujet est en dehors de vos préoccupations et des miennes, mais on ne peut malheureusement pas le laisser de côté. Si, en temps de paix, le prix de revient est un facteur prépondérant, en temps de guerre se substitue à ce facteur « prix », dont la signification devient problématique, celui de « possibilité d'approvisionnement et d'emploi de matériaux de remplacement ». Actuellement, si j'ose dire, nous cumulons ces deux difficultés, nous trouvant en présence à la fois de prix excessifs et d'approvisionnements raréfiés à l'extrême. Nous serons donc malgré tout obligés, à ce dernier point de vue, d'envisager les conséquences que cela entraîne sur le choix des types d'aciers.

Si nous nous reportons aux deux premières catégories de facteurs, nous voyons que :

- a. Les propriétés physiques : dilatation, élasticité, propriétés électriques et mécaniques, etc., de définition et de mesure précises, sont bien connues de vous, surtout après les belles études dont les résultats remarquables ont été représentés ici par le regretté Ch.-E. Guillaume et le Président Chevenard; résultats qui ont fait accomplir tant de progrès, non seulement en géodésie, métrologie et chronométrie, but original de ces études, mais dans bien d'autres domaines.
- b. Les propriétés chimiques envisagées sous l'aspect de la résistance chimique à la corrosion par le milieu extérieur, ont aussi, de leur côté, réalisé des progrès encore plus extraordinaires sous forme de ces aciers dits « inoxydables », qui ont amené une rénovation complète de l'outillage industriel, qui sont appelés à une extension considérable dans tous les domaines et dont je compte vous dire quelques mots.

Cette résistance à la corrosion est d'ailleurs liée intimement à la durée d'emploi des métaux, intervenant dans la résistance mécanique et la résistance à la fatigue, lesquelles inversement réagissent sur l'attitude chimique.

c. Mais un domaine dans lequel les physiciens apporteraient un précieux concours est celui des propriétés de façonnage, propriétés complexes que l'on s'est efforcé d'analyser ces dernières années et de caractériser empiriquement, ce qui d'ailleurs a suffi pour accomplir des progrès notables en facilité et régularité. C'est un sujet qui mériterait à lui seul un exposé spécial puisque j'y ai trouvé matière, il y a quelques années, à trois conférences à l'Université de Bruxelles. Je me contenterai de rappeler

que cette considération de possibilité, de rapidité et de facilité de façonnage conduit à envisager deux catégories pratiques d'alliages :

1º Alliages de forge ou alliages forgeables, c'est-àdire suffisamment déformables plastiquement à chaud:

2º Alliages de fonderie, forgeables ou non, mais possédant un ensemble de propriétés appelées « propriétés de fonderie » permettant l'obtention de moulages sains, c'est-à-dire compacts et continus, propriétés multiples que je me suis efforcé d'analyser par ailleurs, mais que je ne puis envisager cette fois.

Ces deux grandes catégories ne correspondent qu'au façonnage sans enlèvement de matière (Spanlose Bearbeitung), mais il y a encore le faconnage avec enlèvement de matière à l'outil ou par copeaux, que l'on appelle couramment l'usinage, et qui s'applique à ces deux catégories d'alliages, mettant en jeu une propriété complexe particulière : l'usinabilité (machinability), qui est également un facteur à considérer et qui requière l'emploi de matériaux de coupe, aciers ou alliages pour outils, pour lesquels d'énormes progrès ont été accomplis. Cette opération d'usinage, de même que le frottement, l'usure, le polissage et l'abrasion, doivent retenir l'attention des physiciens.

Les phénomènes de polissage ont été étudiés par les métallographes depuis Osmond, puis ont été interprétés par Beilby, dont les conceptions de couches amorphes ont reçu récemment une intéressante confirmation, dans leur réalité, par l'analyse électronique et, dans leur origine, par les travaux de Bowden. Comme vous le savez, ces derniers travaux ont montré que les phénomènes de frottement déterminent des élévations de température considérables, supérieures dans certains cas à 10000, et atteignant par suite le point de fusion le moins élevé des deux métaux en contact. Cette fusion limite la température en provoquant l'écoulement du métal correspondant.

Les qualités d'un produit pour polir dépendraient donc, non pas tant de sa dureté à la température ordinaire, mais de son point de fusion par rapport à celui du métal travaillé. Il se trouve que les abrasifs usuels sont à la fois très durs et très réfractaires; cette fusion superficielle explique également l'oxydation par le milieu ambiant antérieurement attribuée à la pression interfaciale. Le facteur « température de contact » joue donc dans le frottement et le polissage un rôle aussi prépondérant que dans l'usinage, où il était bien connu des métallurgistes depuis longtemps.

Les qualités d'un acier ou d'un matériau de coupe dépendent avant tout de sa température d'adoucissement ou de détérioration par oxydation; c'est ainsi que, pour les aciers utilisés à l'état trempé afin d'avoir une haute dureté, un facteur essentiel est celui de la température d'adoucissement

ou de début de revenu sensible qui est élevé par la présence d'éléments s'opposant au retour à l'état d'équilibre, tels que le tungstène, le molybdène, le chrome, etc.; l'emploi d'alliages, dont la haute dureté est naturelle et ne résulte pas de l'effet de la trempe, permet d'élever encore la température de contact pendant l'usinage, et, par suite, d'accroître les vitesses et puissances de coupe.

Mais, ici encore, il faut savoir se limiter et nous laisserons délibérément de côté toutes ces intéressantes questions pour jeter un coup d'œil sur ce qu'on appelle plus particulièrement les propriétés

mécaniques.

# PREMIÈRE PARTIE.

Aperçu sur les propriétés et caractéristiques mécaniques usuelles.

D'une manière courante et depuis longtemps, on utilise pour caractériser les aciers, et plus généralement les produits métallurgiques, du point de vue mécanique, des coefficients ou paramètres conventionnels et arbitraires appelés à tort « caractéristiques mécaniques » résultant des essais mécaniques, et qui ne sont, à bien prendre, que des coefficients d'identification des matériaux à l'égard de leur utilisation mécanique.

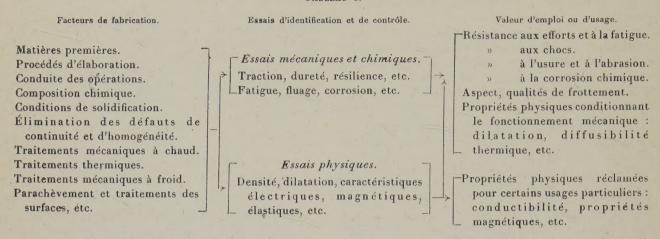
Ils sont très critiquables au point de vue de leur définition, de leur détermination et de leur signification, mais ils ont l'avantage d'être de détermination facile, d'un emploi à peu près universel, grâce auxquels on a accumulé et l'on possède de très nombreuses données permettant d'orienter

fabrication ou un emploi.

Bien souvent on a substitué des schèmes à la réalité expérimentale : c'est ainsi que l'essai de traction est présenté comme une déformation homogène sous des efforts d'extension. Depuis longtemps l'expérience a montré qu'elle cesse d'être homogène dans le sens longitudinal par l'apparition de la striction, mais on continue à la considérer comme homogène sur une section droite, c'est-à-dire dans le sens transversal. Or, l'étude spectroradiographique (G. Homès) a montré qu'il n'en était rien et que la déformation est beaucoup plus intense en surface. Il ne reste donc rien de la conception initiale du schème, et par ailleurs les paramètres qui servent à exprimer les résultats ne sont euxmêmes pas des grandeurs homogènes et logiques. Ce qu'on appelle « charge de rupture » est en réalité la charge maxima subie par l'essai et non la charge au moment de la rupture, et elle est rapportée à une section qui n'est ni la section de rupture ni la section au moment où l'on atteint cette charge puisque c'est la section initiale de l'éprouvette; quant à l'allongement de rupture, c'est une grandeur avbuide qui est le serame de deux autres : l'allen répenti

hybride qui est la somme de deux autres : l'allon-réparti dépendant l'un du diamètre, l'autre de la gement de striction et l'allongement uniformément longueur de l'éprouvette.

#### TABLEAU I.



Il en est de même de la résilience, dans laquelle le travail de rupture mesuré comprend à la fois un travail de déformation hétérogène d'un volume de métal non déterminé et d'un travail de séparation d'une section également non déterminée du métal. Ce travail global est rapporté à une section initiale à fond d'entaille de l'éprouvette.

Mais un repère simple et rapide, quoique artificiel et de signification discutable, exprimant une propriété d'une manière mal définie et inexacte, se trouve parfois plus fécond et plus utile qu'un essai beaucoup plus parfait au point de vue théorique mais d'exécution difficile et inutilisable en pratique. Par exemple, la définition théorique de la dureté d'après Hertz n'a servi pratiquement encore à rien, alors que l'essai de dureté à la bille dû à Brinell, discutable théoriquement, a rendu d'inappréciables services au point de vue contrôle et régularité de fabrication et de traitement thermique. La multiplicité et la simplicité des essais sont des facteurs essentiels de fécondité et de progrès.

Il est en effet indispensable de posséder une documentation abondante relative à la valeur d'emploi, c'est-à-dire à l'attitude en service et à la durée de service des pièces pour pouvoir s'en servir dans l'établissement des appareils et machines, et, d'autre part, il faut la même documentation par rapport aux facteurs de fabrication pour pouvoir conduire celle-ci en vue d'obtenir les résultats demandés. C'est ainsi que l'introduction de la résilience n'a pu se faire qu'après des années d'expérience, pendant lesquelles on a accumulé la documentation indispensable. On croit souvent trop facilement que l'introduction d'un nouvel essai est facteur de progrès. Ce serait véritablement trop commode et à la portée de tous; c'est une conception uniquement administrative. Il faut auparavant que soient établies :

d'une part, la signification de cet essai par rapport à l'emploi pratique, et, d'autre part, la relation entre cet essai et les facteurs de fabrication.

En un mot les paramètres ou caractéristiques mécaniques sont, ou devraient être, le trait d'union entre les fabricants et les utilisateurs, chacun d'eux ayant, par une longue expérience, établi des relations empiriques entre ceux-ci et les conditions et facteurs de fabrication d'une part, et les conditions d'emploi de l'autre.

C'est ce que nous avons essayé de résumer dans le Tableau I. Il faut donc être très prudent dans l'introduction de nouvelles caractéristiques mécaniques, car on risque d'entraver les fabrications et même, comme l'avait déjà fait remarquer Henry Le Chatelier, de détruire certaines industries.

Quoi qu'il en soit, on peut, en première approximation, classer les caractéristiques mécaniques usuelles en trois groupes :

- a. Celles se rattachant à la résistance opposée à la déformation, telles que la charge de rupture à la traction R, la dureté  $\Delta$ ;
- b. Celles qui tendent à qualifier la capacité de déformation statique (ou ductilité statique), telles que l'allongement centésimal A ou la striction  $\hat{a}$  la rupture par traction  $\Sigma$ ;
- c. La ductilité dynamique couramment définie par la résilience  $\rho$  à l'essai de rupture à la flexion par choc sur éprouvette entaillée.

Les propriétés des deux premiers groupes varient en général dans le même sens à l'intérieur de chaque groupe et en sens inverse ou complémentaire d'un groupe à l'autre, sans que cela soit, bien entendu, de règle générale (les phénomènes de vieillissement et de revenu après trempe des aciers montrent des variations dans le même sens de caractéristiques appartenant à des groupes différents).

Cette constatation permet donc de faire, en première approximation, les comparaisons en limitant les termes d'appréciation à deux, en en choisissant un dans chaque groupe.

Pour aller plus loin, on a cherché à trouver au moyen de formules une expression de la variation statistique en sens inverse des deux groupes, entre R résistance à la traction, par exemple, et A allongement de rupture, ce qui donne un terme numérique unique d'appréciation. C'est là l'origine des formules de compensation ou coefficients de qualité; si pour une certaine catégorie d'aciers, les aciers au carbone par exemple, on représente R en fonction de A, on obtient une voie lactée dont les valeurs moyennes ou probables tracent une courbe d'allure analogue à une portion d'hyperbole. Une bonne représentation serait obtenue par une formule logarithmique, un peu moins bonne par une formule plus simple :  $R \times A = K$ , mais en pratique on a pris R + aA = K, remplaçant la courbe dans un certain intervalle par sa corde.

En fait, au point de vue capacité de déformation avant rupture, une caractéristique beaucoup plus difficile à obtenir que l'allongement à la rupture par traction A, surtout si l'on fait intervenir l'hétérogénéité et l'hétérotropie des propriétés mécaniques des aciers, est la résilience ρ. C'est une propriété extrêmement sensible à des variations structurales, à l'orientation de l'éprouvette par rapport à la direction de l'allongement de forgeage (ce que l'on appelle communément le « travers » de l'acier) et dépendant en outre de phènomènes en partie inconnus.

En réalité, c'est surtout un moyen de mettre en évidence le changement de mode de rupture que présente l'acier dans l'échelle des températures. On passe d'un mode de rupture avec déformations plastiques notables, donnant un aspect de cassure fibreuse précédée d'une déformation importante des éléments de structure ou grains, à un mode de rupture par séparation en général rupture intragranulaire à faibles déformations donnant une cassure à facettes appelée « cassure à grain » (¹). Cette cassure à facettes, je l'associais, et l'associe encore au point de vue enseignement, pour simplifier, à la notion de clivage, mais elle semble plutôt résulter de glissements de grande amplitude de l'édifice cristallin du grain.

Quoi qu'il en soit, on passe d'un mode de rupture, à un autre en traversant une zone de transition ou zone de dispersion ou d'indétermination, dans laquelle on obtient soit l'un, soit l'autre mode de rupture et par conséquent des résiliences, soit faibles, soit élevées. La position dans l'échelle des températures de cette zone de transition est influencée par de nombreux facteurs indiqués dans le schéma (fig. 1) établi en accord avec Küntze.



Fig. 1. — Principaux facteurs influent sur la zone de transition ou de dispersion de la résilience,

On voit par là combien l'obtention d'une résilience déterminée peut être délicate et combien sont plus sévères les formules des propriétés mécaniques consistant à associer la résistance R et la dureté d'une part, à la résilience d'autre part; c'est la conclusion à laquelle j'étais arrivé pour trouver un indice de qualité mécanique dans une conférence faite à Liége avant la guerre (2).

Nous avons indiqué combien était lointaine la signification de ces caractéristiques mécaniques usuelles par rapport à la valeur d'emploi ou d'usage. Aussi, dans le but de mieux se rapprocher, dans le mode de sollicitation notamment, des conditions d'emploi, on s'est orienté ces dernières années vers des essais, connus depuis longtemps, mais qui avaient été laissés de côté en raison des difficultés d'exécution et de la dispersion des résultats. Ce sont les essais:

- D'endurance ou de fatigue pour les pièces de machines fonctionnant à froid;
- De fluage ou d'écoulement visqueux pour les pièces de machines travaillant à chaud.

D'où l'introduction de nouveaux paramètres en partie également conventionnels, de limite de fatigue, limite de fluage, etc., ayant d'ailleurs, dans leur définition, des caractères hypothétiques rappelant ceux de la limite élastique.

Ici encore les schèmes ont précédé la connaissance du mécanisme réel des déformations et de la rupture. Sans aborder ces sujets compliqués, rappelons que l'endurance a été étudiée par perméabilité magnétique et magnétoscopie ainsi que par spectroradiographie. Cela a montré, macrographiquement, que le phénomène consistait dans la propagation d'une fissure s'amorçant à l'extérieur et qui était accompagnée, précédée pour les uns, suivie pour les autres, de déformation d'un ensemble

<sup>(1)</sup> Plus généralement ce passage peut être la conséquence, soit d'un changement de mode de rupture soit, pour un même mode de rupture d'une variation du volume déformé résultant d'un changement de résistance au glissement plastique.

<sup>(2)</sup> Voir Rev. Univ. Mines, 80 série, juin 1939, 15, p. 320,

de grains extrêmement localisé, d'où le rôle prépondérant des états de surface de l'éprouvette résultant de la préparation mécanique et de la corrosion chimique.

Le mécanisme du fluage a été étudié par spectroradiographie associée à la micrographie. Ces études ont montré que le mécanisme, sans être parfaitement connu, s'accordait en première approximation avec les schèmes sur lesquels est basé leur emploi et par lesquels on a justifié leur introduction comme méthode de contrôle.

Mais il y a encore beaucoup à étudier à ce sujet-Je me contenterai de souligner le dilemme que présente l'application de ces essais de longue durée et de préparation coûteuse : ou bien ces essais sont effectués en nombre limité et le contrôle est inefficace puisque la majeure partie des produits échappe à la vérification par ce moyen, ou bien l'on veut contrôler tous les produits, et alors on arrête la fabrication.

Ajoutons que les résultats de ces essais sont considérablement influencés par l'action chimique extérieure en cours d'essais, c'est-à-dire la corrosion, ce qui augmente encore les causes de dispersion des résultats.

En dehors de la dispersion des résultats et des difficultés de préparation des éprouvettes, la longue durée de ces essais a conduit à les accélérer, mais on risque de déformer le phénomène dans le temps si on ne connaît pas auparavant les lois théoriques ou empiriques, mais précises des phénomènes. Les mêmes remarques s'appliquent à la caractérisation chimique des aciers par les essais de corrosion.

Pour le moment nous laisserons donc de côté ces caractéristiques insuffisamment connues au point de vue de leur introduction comme procédé de contrôle, et nous nous limiterons aux coefficients usuels fournis par les essais mécaniques courants et l'analyse chimique.

Quoi qu'il en soit, je tiens à souligner quelques différences essentielles entre ces caractéristiques ou résultats des essais mécaniques et les propriétés physiques bien connues de vous d'autre part.

La définition, le contrôle et la signification des propriétés mécaniques sont, en effet, très différentes de celles des propriétés physiques proprement dites telles que la dilatation, le module élastique, les propriétés électriques, etc., qui vous sont très familières.

- 1º Les propriétés physiques sont bien définies d'une manière indépendante de l'éprouvette qui a servi à les déterminer, on parle d'une conductibilité, d'un coefficient de dilatation, sans besoin d'indications complémentaires. Au contraire, une résilience, un allongement de rupture, n'ont de valeur que si l'on indique en même temps le type d'éprouvette et même les conditions mécaniques d'essai;
- 2º Les propriétés physiques sont des propriétés plus simples, plus élémentaires que les caracté-

ristiques mécaniques qui apparaissent propriétés complexes, fonction de diverses propriétés ou phénomènes qui se superposent ou s'enchevêtrent. C'est ainsi que le phénomène de rupture d'une éprouvette de résilience ou de traction peuvent être décomposées en au moins deux autres phénomènes plus simples, qui ne sont d'ailleurs pas fonction des mêmes variables;

3º Les propriétes physiques sont relativement bien moins influencées que les caractéristiques mécaniques par les variations de structure, par l'histoire thermique et mécanique, par les conditions de fabrication.

Des traitements qui triplent la dureté ou font varier la résilience dans le rapport de 1 à 100 ne déterminent que des variations de l'ordre de 10 pour 100 dans les propriétés physiques.

On peut parler de la résistivité, de la densité, etc., voire du module élastique d'un métal pur, mais on ne saurait lui assigner une résistance à la traction, une valeur de la striction.

Ainsi la résistance du tungstène varie de 10 à 300 kg: mm², la résilience du fer pur depuis le pliage sans rupture à moins de 1 kgm: cm² (clivage du monocristal α).

Dans cet ordre d'idées, il faut rappeler que ces caractéristiques mécaniques ayant trait à un agrégat polycristallin pseudoisotrope sont statistiques et souvent sans rapport apparent avec les propriétés du cristal élémentaire.

Pour citer un exemple: le magnésium a, suivant sa pureté, sa préparation et son état (moulé ou forgé) un allongement de rupture A de l'ordre de 10 à 20 pour 100 et une résistance à la rupture R de l'ordre de 10 à 25 kg: mm², alors que le monocristal fournit (suivant le procédé de préparation et l'orientation) des allongements plastiques atteignant 70 à 8300 pour 100 sous des tensions de 3 à 10 kg: mm¹;

4º Les propriétés physiques ont une signification bien déterminée par rapport à la valeur d'usage. On sait ce que doivent être la conductibilité d'un câble électrique, le module d'élasticité d'un spiral, le coefficient de dilatation d'un piston de moteur, etc., pour satisfaire à l'emploi et fournir l'usage qu'on leur demande.

Au contraire, la valeur d'usage au point de vue mécanique d'une pièce métallique n'a qu'un rapport problématique et souvent inconnu vis-à-vis de ses caractéristiques mécaniques. Aussi celles-ci sont-elles plutôt des indices de classement, des coefficients d'identification, que l'expression de propriétés déterminées.

Si les propriétés physiques nous apparaissent ainsi plus simples, mieux définies, que les propriétés mécaniques, il ne faut pas en conclure que le problème de leur obtention industrielle écarte les difficultés courantes.

Dans la fabrication des pièces caractérisées par leurs propriétés physiques, le problème pratique n'est pas résolu par la seule obtention des propriétés désirées : il subsiste le plus souvent :

1º Dans la fabrication, le rôle essentiel des propriétés de façonnage;

2º Dans l'emploi, l'intervention des propriétés mécaniques et chimiques.

La considération des propriétés de façonnage subsiste et impose des problèmes au moins aussi difficiles à résoudre, car il s'agit d'adapter l'élaboration à l'obtention de propriétés complexes satisfaisantes, phénomènes et facteurs beaucoup plus difficiles à saisir et à préciser.

Pour citer un exemple, considérons l'obtention d'un fil pour résistance électrique du type austé-

nitique au nickel-chrome:

Les propriétés physiques sont définies par la résistivité et son coefficient de température, grandeurs qui, pour des traitements thermiques et mécaniques et une pureté des matières premières donnés, sont fonction de la composition chimique et de la température, relations qui sont illustrées par les nombreux diagrammes de M. Chevenard. Le problème est donc bien défini à ce point de vue. Mais il faut en outre que l'alliage soit forgeable et ductile, de manière à pouvoir en obtenir des fils de section régulière et exempts de défauts physiques.

Ceci fait intervenir les conditions d'élaboration et le degré d'oxydation d'où, pour assurer la forgeabilité et la désoxydation, l'addition d'éléments tels que le Mn, le Zr, le Mg, l'Al, en quantités le plus souvent non dosables par les méthodes pondérales chimiques. Il faut, par suite, instituer des procédés particuliers d'étude pour la mise au point et le

contrôle des fabrications.

En outre, si l'on abandonne ce type d'alliage en s'adressant aux résistances ferritiques, les propriétés mécaniques à chaud, l'aptitude à la recristallisation, donc la résistance et la fragilité à froid, le comportement chimique sont changés.

### DEUXIÈME PARTIE.

A. Principaux types d'aciers et leurs emplois en Physique. — Contrairement à ce que laisseraient penser les innombrables brevets publiés, la lecture des articles techniques et les informations de la presse quotidienne, l'apparition d'un type réellement nouveau d'acier est un fait rare et exceptionnel. Périodiquement, et notamment aux époques de guerre, circulent des nouvelles sensationnelles d'aciers contenant en général des éléments peu utilisés jusqu'alors et battant tous les records des propriétés mécaniques; et ceci trouve créance même auprès de personnalités qualifiées par leurs titres et leurs fonctions; inutile de dire qu'il n'en reste rien. Si d'ailleurs il est loisible à n'importe qui d'ajouter un ou plusieurs éléments en proportion quelconque

dans un acier, il est infiniment plus difficile de mettre au point un nouveau type d'acier présentant des avantages techniques ou économiques réels par rapport à ceux existants. C'est une entreprise qui nécessite souvent des années d'expériences avec le concours de techniciens et d'hommes de laboratoire, tant à l'aciérie que dans les usines d'utilisation. C'est pour cela qu'il y a peu de nouveautés à mentionner dans le domaine de l'obtention de la résistance mécanique; de même, il n'y a pas à signaler de records de caractéristiques mécaniques à part la très haute dureté superficielle obtenue par la nitruration.

Par contre, des progrès considérables ont été accomplis à l'égard de problèmes beaucoup plus difficiles mais moins frappants, moins sensationnels à l'égard du public : ceux de la purification et de la régularisation des fabrications.

Le premier permet de s'affranchir de la sujétion des matières premières pures, telles que les produits suédois, ce qui est primordial pour notre pays. Le deuxième est facteur essentiel de qualité; tous ceux qui s'attachent à dégager les lois et facteurs des phénomènes complexes savent combien il est difficile de réduire la dispersion des résultats et d'obtenir des valeurs numériques reproductibles; quand on y parvient, on peut dire que le problème est résolu, car on est alors maître des variables.

Ce sont les deux buts que l'on a sans cesse poursuivis en aciérie, purification et régularité, dont on s'est constamment rapproché, et qui paraissent avoir été atteints ces dernières années, d'une manière à la fois scientifique et pratique, par les procédés de brassage métal-laitier mettant en jeu d'une manière beaucoup plus complète et beaucoup plus rapide les équilibres entre ces deux phases liquides.

Par ailleurs, le choix des types d'aciers pour les applications mécaniques est guidé, à l'heure actuelle, par des questions économiques et d'approvisionnement en matières d'addition.

Mais des progrès considérables ont été accomplis dans le domaine des aciers résistant chimiquement à froid et à chaud et résistant mécaniquement à chaud, amenant une rénovation et un bouleversement complets de l'outillage des industries chimiques et thermiques. Ce sont des sujets qui doivent retenir tout particulièrement l'attention des physiciens.

Il ne mest pas possible de dresser devant vous un tableau des aciers industriels, même en se limitant à ceux qui ont actuellement une valeur réelle pratique et qui sont fabriqués en quantité notable. Le sujet est encore trop vaste et en outre il est difficile à présenter d'une manière suggestive. On peut en effet essayer de classer un tel exposé de diverses manières dont chacune d'elles n'est pas sans présenter des inconvénients; cette classifi-

cation peut être, soit chimique, soit mécanique, soit structurale :

1º La classification chimique d'après la nature des éléments présents C, Mn, Si, Ni, Cr...; c'est évidemment la plus simple et ne demande aucun travail intellectuel, ni dépense d'imagination; c'est celle qui convient à l'aciériste pour lequel l'opération est définie et contrôlée par l'analyse chimique; elle est en outre la seule possible pour un traité, car elle permet une table analytique des matières. C'est ainsi qu'est présentée la remarquable série de monographies d'aciers établie aux États-Unis par la coopération du Battelle Memorial Institute, de l'American Iron and Steel Institute, du Bureau of Standards, et d'autres organismes industriels. Chaque élément d'addition est l'objet d'un volume de 500 pages. Cela est très précieux pour l'étude et la documentation, mais, on le comprend, ne peut fournir matière à une esquisse d'ensemble, un aperçu général, car on serait conduit à une fastidieuse énumération, à un catalogue monotone et interminable.

Nous nous contenterons de dire qu'actuellement : Les aciers pour la construction mécanique sont, dans l'immense majorité, des aciers :

au manganèse et manganèse-silicium;

au chrome, chrome-manganèse, chrome molybdène, chrome-silicium, chrome-aluminium;

au nickel, nickel-chrome, nickel-molybdène, nickel-chrome-molybdène.

Les aciers et alliages pour outils et résistant mécaniquement à chaud font appel aux éléments donnant des carbures réfractaires ou des constituants fournissant le durcissement structural à chaud : tungstène, molybdène, chrome, vanadium et au cobalt.

Les aciers et alliages résistant chimiquement à l'oxydation sont obtenus par addition en quantité suffisante d'éléments solubles dans le fer et donnant des oxydes réfractaires : chrome, aluminium, silicium, zirconium, etc. (le calcium et le magnésium donnant également des oxydes réfractaires ne sont pas solubles dans le fer).

2º La classification par propriétés mécaniques est celle qui conviendrait le mieux à l'utilisateur mécanicien et qui apparaîtrait la plus indiquée à adopter ici pour donner un aperçu des ressources apportées par les aciers pour la construction des appareils.

Un projet de classification générale basée sur les caractéristiques mécaniques avait été établi pendant la guerre sous l'inspiration de M. Caquot : il comporte l'établissement de barèmes numériques, de gammes fonctionnelles représentant les allongements de rupture A pour 100, les résiliences et l'endurance en fonction des résistances R (lesquelles s'échelonnent suivant une série de nombres normaux rattachés à la série Renard); les associations de ces caractéristiques pouvaient être réalisées par des aciers de

compositions chimiques différentes ayant subi des traitements thermiques appropriés (1).

Mais ceci ne constitue qu'un classeur dans les différentes cases duquel doivent se répartir toutes les demandes numériques de caractéristiques mécaniques et non une véritable classification des aciers eux-mêmes, puisque s'y trouvent confondus ensemble tous les facteurs déterminant ces propriétés, que deux aciers différents peuvent être logés dans la même case ou au même échelon alors qu'inversement, un même acier peut, suivant les traitements subis, occuper toute une portion de l'échelle.

Ajoutons qu'il y a plus : suivant sa destination motivée par une de ses propriétés, un même acier ou un même alliage est vendu commercialement sous des noms (et même à des prix) différents suivant que l'on met à profit sa résistance mécanique, sa résistance électrique, ses propriétés de dilatation, etc.

En résumé, ces deux modes de classement, utiles pour les métallurgistes ou pour les mécaniciens, sont ici dénués d'intérêt et ne présentent en outre aucun caractère véritablement scientifique permettant une vue d'ensemble.

3º Si nous voulons un fil conducteur, une conception présentant une réelle signification scientifique, il faut se tourner du côté de la structure dont les propriétés ne sont que l'expression ou la conséquence, et qui dépend de tous les facteurs de fabrication énumérés précédemment, notamment composition chimique et traitements thermiques.

J'ai essayé, dans le tableau synoptique II ci-joint, d'esquisser une tentative de classification d'ensemble basée sur la structure, cristalline et micrographique, et tenant compte des propriétés caractéristiques : résistance mécanique et chimique, à froid et à chaud.

Mais auparavant, il me paraît utile de rappeler quelques notions élémentaires sur cette structure.

B. Indications sommaires sur les transformations et la structure des aciers. — On sait que toute l'étude des traitements thermiques et des propriétés des aciers est dominée par les transformations du fer.

Les aciers existent sous deux états dérivés des formes allotropiques du fer : état ferritique  $\alpha$ , à maille centrée, et état austénitique  $\gamma$  à maille à faces centrées.

- (¹) Les caractéristiques mécaniques considérées étaient celles obtenues sur éprouvettes découpées dans des barres cylindriques de 25 mm de diamètre pour tenir compte de l'influence de l'épaisseur sur les propriétés mécaniques, notamment du fait de la pénétration de la trempe. Pour tenir compte de la composition chimique, les aciers étaient répartis en cinq classes :
  - 1º Non alliés;
  - 2º Faiblement alliés:
  - 3º Moyennement alliés;
  - 4º Fortement alliés ou autotrempants;
  - 5º Très fortement alliés ou très autotrempants.

Tableau II. — Essai de classification synoptique des aciers industriels importants.

Additions d'éléments refractaires (Tu, Mo, V) améliorant la résistance au flugge à chaud (notamment par durcissitanment par durcissitantent) ou à carbures stables (Cr, Ti, Ta) résistant à la décarburation par l'hydrogène.		Austénites au Ni-Cr résistant à chaud.
Teneurs suffisamment élevées en éléments (Cr. Si, Al) donnant des oxydes réfractaires adhérents imperméables aciers et alliages inoxydables.	Ferrites inoxydables.  Ex.: aci spour outils inoxydables (Cr > 12%) utilisés à l'état trempé.  Ex.: aciers au Si-Cr et Al-Cr pour soupapes.  Austénites au Cr-Ni inoxydables.  Ex. types: 18: 8,	24:12, 30:20, très basse teneur en C ou addition de Ti, Mo pour éviter corrosion intergranulaire. Ferrites inoxydables, notamment à chaud.
Teneurs en éléments d'addition faibles ou moyennes,	sefaible: aciers sementon (au C, NiCr, etc.) uti- sa après carbu- très élevée).  ble ou moyen: très (elevée).  ble ou moyen: très (au Cr, Ni, r, CrMo, NiMo) mpant à l'eau al'huile utilisés se trempe et ès trempe et courrempants.  Aciers o + Mo, V, o + Mo, V, o + Mo, V, o + Mo, V, trè proutils trempés reau ou à l'huile. trè proutils trempés reau ou à l'huile. trè proutils trempés reau ou à l'huile. trè pour roulements. trè qua Cr, aciers trè pour roulements. trè pour roulements. trè qua Cr, aciers trè pour roulements. trè qua Cr, aciers trè pour aciers trè de au Tu-Cr (Co, tr	Austenites deform. au choc et stables. (A, E, p elevés).  Alliages ou aciers ferritiques.
Vitesse critique de trempe $V_c$ ou pouvoir trempant (dépend des températures de chauffage $\theta_c$ et des températures de surchauffe $\theta_s$ ).	V <sub>c</sub> élevée: pouvoir trempant et pénétr. de trempe faibles.  V <sub>c</sub> faible: pouvoir trempant et pénétr. de trempe élevés.  V <sub>c</sub> élevée.  V <sub>c</sub> faible.  V <sub>c</sub> faible.	à face centrée ation élevée : fments gamma- centré magné- fer : teneurs ilphagènes Cr,
Teneur en carbone.	Relativement faible:  aciers hypoeutectoides, aciers de construction.  aciers hypereutectoides, aciers pour outils. Faible ou elevée, mai refroidiss.: V <sub>c</sub> très féléments gammagènes	Fer à l'état \( \) cubique à face centrée amagnétique, dilatation élevée : teneurs élevées en éléments gammagenes Ni, Mn (et C).  Fer à l'état \( \) cubique centré magnétique, dilatation du fer : teneurs élevées en éléments alphagènes Cr, Si, Al.
Points, de transformation.	Il y a transformation a l'échaustement.  Aciers proprement dits: susceptibles de trempe et de régénération thermique (soit teneurs relativement faibles en éléments d'addition, soit teneurs associées a'élém. al phagènes et gammagènes).	Pas de transformation à l'échausfement.  Alliages ferreux (ou ferro-alliages) non susceptibles de trempe et de régénération thermique.
	Teneurs  Critique de trempe $V_c$ Ou pouvoir trempant  on carbone.  Teneurs  Teneurs  Teneurs  Teneurs  Teneurs  on eléments (Cr. Si. Al)  donnant des oxydes  réfractaires  de chauffage $\theta_c$ et des températures  de surchauffe $\theta_s$ ).	Trenus eritique de trempe de sarchaufte 9,1.  C'ITES fable : aciers de auchaufte 9,1.  Relativement fable :  C'ITES fable : aciers  Trenument deves en démants de oxydon de trempe de trempe fables.  Ni, NIG., c.e.) util.  Trempant et pénér.  Aciers de construction.  Relativement élevée :  Relativement élevée :  Aciers de construction.  Relativement élevée :  Aciers pour outils.  Relativement élevée :  Aciers pour outils.  F. faible ou élevée, mais absence de transform. au Austénites  Austéni

Les domaines thermiques d'existence de ces états dépendent des éléments ajoutés au fer et de l'histoire thermique antérieure; les frontières mutuelles de ces domaines sont les températures de transformation  $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ .

Dans les aciers proprement dits, possédant des températures d'équilibre de transformation, l'austénite est l'état stable à chaud et la ferrite l'état stable à froid. Le passage par cette transformation est accompagné d'un affinage de la structure ou du grain de l'acier.

La ferrite a ne dissout pratiquement pas le carbone (de l'ordre de 0,01 pour 100), alors que l'austénite

peut en dissoudre de l'ordre de 1 pour 100.

La transformation de l'austénite  $\gamma$  carburée en ferrite  $\alpha$  est donc accompagnée d'une expulsion de carbone sous forme de cémentite ou de carbure de Fe, Mn, Cr, Tu, etc.; il y a donc décomposition de l'austénite en donnant naissance à des agrégats ferrite + cémentite, microscopiques ou ultra-microscopiques, de structure variable, soit lamellaires, ou formés de lamelles de cémentite alternant avec des lamelles de ferrite, soit globulaires, formés de particules plus ou moins arrondies, dispersées dans la ferrite.

Ces agrégats microscopiques sont la perlite lamellaire ou globulaire et la bainite supérieure.

Les agrégats ultra-microscopiques lamellaires forment la troostite à lamelles radiées en éventail.

Les agrégats ultra-microscopiques globulaires sont la sorbite, la granulite et la bainite inférieure.

Les propriétés mécaniques dépendent de la structure de ces agrégats, c'est ainsi que pour un acier donné:

le minimum de dureté correspond à la perlite globulaire la plus grossière,

le maximum de résilience correspond à la sorbite.

La structure de ces agrégats est [2] spécifique de la température de décomposition de l'austénite, température qui dépend de nombreux facteurs.

Pour un refroidissement effectué à partir d'une température située dans le domaine de l'austénite stable, la vitesse de refroidissement est un important de ces facteurs, et, à égalité de ceux-ci, il y a une vitesse critique de trempe au delà de laquelle tout ou partie de la réaction de décomposition de l'austénite indiquée ci-dessus, avec formation de l'agrégat ferrite + cémentite, est supprimée; l'austénite non décomposée se transformant à basse température (de l'ordre de 100-2000) avec formation d'une solution solide a' instable ou martensite, caractéristique des états trempés. Les atomes de carbone restent en solution solide d'insertion avec déformation de la maille a qui est alors orthogonale pseudo-cubique et avec distorsion du réseau, d'où une haute dureté et une fragilité notable.

Pour un acier donné, le maximum de dureté correspond au maximum de martensite. La dureté et la

fragilité de cette martensite croissent avec la teneur en carbone jusque vers 0,5 pour 100 C; les plus hautes duretés, celles requises pour les aciers à outils, seraient donc obtenues avec des aciers suffisamment carburés trempés. Elles sont accompagnées d'une grande fragilité que l'on peut atténuer par le revenu ou limiter à la zone superficielle des pièces, soit en ne carburant que la surface (cémentation), soit en ne trempant que la surface (trempe au chalumeau), soit en raison de la pénétration de la trempe.

La vitesse critique de trempe, requise pour la trempe et qui qualifie ainsi le pouvoir trempant, dépend de divers facteurs, principalement des teneurs en éléments présents dans l'acier qui, la plupart, diminuent cette vitesse et rendent l'acier plus facilement trempant, notamment C, Mn, Ni, Cr, Mo, etc. Pour une teneur suffisante en ces éléments, la vitesse critique est inférieure à celle du refroidissement spontané à l'air, ce sont les aciers auto-trempants; les plus employés sont ceux au Ni-Cr, Ni-Cr-Mo et Cr-Mo.

Les vitesses de refroidissement allant en décroissant de la surface vers l'intérieur de la pièce, la zone trempée ne s'étend que jusqu'à la profondeur correspondant à la vitesse critique de trempe de l'acier. Les aciers auto-trempants à faible vitesse critique de trempe sont donc à grande pénétration de trempe : tels sont ceux utilisés pour les blindages et projectiles de perforation.

Le rappel de ces notions élémentaires, volontairement très simplifiées, motive l'emploi de la teneur en carbone et de la vitesse critique de trempe pour la classification que nous présentons des aciers.

En outre, les éléments ajoutés au fer se divisent en :

1º Éléments alphagènes, tels que Cr, Si, Al, etc., qui étendent le domaine  $\alpha$  d'existence de la ferrite au détriment du domaine  $\gamma$  de l'austénite, au point même de supprimer ce dernier et par suite les points de transformation  $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ .

On a ainsi des alliages ferritiques demeurant a l'état  $\alpha$  jusqu'à la fusion. Étant dépourvus de transformation, on ne peut ni les durcir par trempe martensitique, ni affiner la structure par traitement thermique. Telles sont les ferrites à forte teneur en Cr pouvant contenir en outre Al, Si, Zr et utilisées pour leur résistance à l'oxydation à chaud, notamment comme résistances chauffantes.

Aussi bien dans ces alliages ferritiques que dans les aciers qui sont ferritiques à froid, la ferrite présente le phénomène de transition de cassure à une température dépendant de nombreux facteurs, comme nous l'avons indiqué. Nous n'en retiendrons que trois conséquences pour les aciers et alliages ferritiques.

1º Intérêt à avoir une structure à grains fins pour éviter la fragilité; cet affinage du grain grossier résultant de la surchausse (pièces forgées) ou de l'état brut de coulée (moulages ou soudures), qui peut s'obtenir par traitements thermiques mettant à profit la transformation dans les aciers, mais qui ne peut se faire avec les alliages ferritiques; il faut avoir recours au forgeage ou à des additions de N, B, etc.

2º Phénomènes de vicillissement après écrouissage ou après trempe au-dessous de la température de transformation et attribués à la variation de solubilité d'éléments présents en d'infimes proportions : C, N, O, etc., et que l'on peut combattre par des doses homéopathiques d'autres éléments tels que Al.

3º Fragilité de tous les alliages et aciers ferritiques aux basses températures, d'où une plus grande fréquence de ruptures dans les hivers rigoureux ou aux très hautes altitudes et leur emploi à proscrire dans les machines frigorifiques; il faut recourir à l'austénite aux lieu et place de la ferrite, et pour cela s'adresser à l'addition de :

2º Éléments gammagènes, tels que Ni, Mn, C, qui étendent le domaine  $\gamma$  au détriment du domaine  $\alpha$  au point de faire disparaître celui-ci. On a alors des alliages austénitiques dépourvus de transformation, celle-ci étant supprimée ou renvoyée au-dessous de l'ambiante. Telles sont : les austénites inoxydables au Ni-Cr que l'on tend à remplacer, en raison du manque de nickel, par les austénites Mn-Cr; les fils pour résistances chauffantes en austénites au Ni-Cr, pour lesquelles on cherche également à réduire la teneur en Ni actuellement.

L'austénite ne présente pas comme la ferrite la fragilité aux basses températures, c'est donc parmi ces alliages que l'on recherchera ceux à utiliser pour

les machines frigorifiques.

L'état austénitique est très ductile, c'est lui qui fournira le maximum d'allongement de rupture A, d'où grand travail de déformation avant rupture, et, par suite, résistance aux chocs, et difficultés

d'usinage.

Cet état s'obtient par addition, à teneur suffisante, des éléments Mn, Ni, mais, comme l'accroissement de vitesse de refroidissement et de température de chauffage, joint à la présence d'éléments trempants comme Cr, tendent également à renvoyer à basse température le point de transformation et à maintenir en solution solide le carbone, élément gammagène, on agit conjointement par trempe et élévation de teneur en carbone, ou addition de Cr, pour réaliser plus économiquement, c'est-à-dire avec moindres teneurs en Ni et en Mn, l'austénite. Mais cette austénite ainsi obtenue est instable, de sorte que l'on aura:

a. Des alliages austénitiques stables, demeurant ainsi quel que soit le traitement thermique, par des doses suffisantes d'éléments gammagènes Ni et Mn: tels sont les ferro-nickels et ferro-nickels chromés utilisés pour résistances électriques, machines frigorifiques et turbines à vapeur et à gaz.

Ces alliages austénitiques possèdent, en effet, par rapport aux ferritiques, de plus faibles vitesses de fluage et de grossissement de grain à chaud, et par suite une bien meilleure tenue mécanique à chaud et ne présentent pas, comme les ferritiques, la grande fragilité à froid après chauffage prolongé ayant entraîné une structure très grossière, d'où leur emploi notamment en soudure par fusion.

La viscosité à chaud peut encore être réduite par l'incorporation d'éléments réfractaires tels que le Tu (alliages du type BTG dû aux travaux de Chevenard) fournissant même un durcissement à chaud par précipitation de constituants formés avec le fer (travaux avec Jolivet et Prétet).

b. Des alliages austénitiques instables obtenus avec des teneurs bien moindres en Ni et Mn, donc plus économiques, par hypertrempe grâce à l'addition de carbone et d'éléments trempants comme le Cr.

Telles sont les austénites au Mn-C et les austénites inoxydables au Cr-Ni (types 18: 8-24: 12-30: 20).

Le refroidissement lent ou le réchauffage détermine la précipitation de carbures et la formation de martensite très dure, phénomènes dirigés et accélérés par les déformations et l'écrouissage; ils mériteraient à eux seuls un exposé spécial, mais ont été présentés devant vous par M. Chevenard. Ils sont à l'origine:

- 1º De la corrosion intercristalline fissurante des austénites inoxydables Ni, Cr et Mn-Cr, que l'on combat par divers moyens, notamment la suppression du carbone ou l'addition d'éléments formant des carbures stables comme Ti, Nb, etc.
- 2º Du durcissement par choc des austénites au Mn, qui, joint à la non-fragilité des austénites, motive leur emploi dans les croisements et aiguilles de chemins de fer, les broyeurs, etc., et entraîne une extrême difficulté d'usinage à l'outil, d'où leur utilisation pour les coffres-forts.

Bien entendu, on peut faire réapparaître les transformations des aciers avec leurs conséquences, aussi bien dans les alliages austénitiques que dans les alliages ferritiques, en incorporant une dose suffisante d'éléments alphagènes dans les premiers et gammagènes dans les seconds.

C. Applications aux appareils des physiciens.

- De cette esquisse très incomplète et très schématique on pourra dégager quelques indications susceptibles d'être utiles pour la conception et la construction des appareils des physiciens. Citons-en quelques-unes:
- 1º Dureté superficielle élevée, soit par nitruration (de l'ordre de 900 à 1000 Brinell) si l'on ne veut qu'une pellicule extra-mince, soit par trempe après chauffage au chalumeau ou par induction à haute fréquence, si l'on veut une profondeur déterminée avec la dureté de la martensite (500-600 Brinell).
- 2º Si l'on veut conserver la dureté à chaud, il faut recourir aux solutions adoptées pour les outils de coupe, soit aciers à coupe rapide au Cr-Tu, soit

mieux alliages à base de cobalt-chrome-tungstène (ou stellites), soit aux alliages artificiels de carbures réfractaires.

Il est à remarquer que ces derniers permettent de travailler les austénites au manganèse, les aciers trempés, la fonte blanche, le verre, etc., ce qu'on ne pouvait guère faire autrefois.

3º Pour les appareils devant résister à la pression ou aux efforts à chaud, on peut recourir aux aciers Ni-Cr-Mo, Ni-Cr-Tu, Cr-Si, aux austénites au Cr, au Cr-Tu, etc., et s'il y a en même temps corrosion chimique, on peut diviser le problème en recourant à deux pièces ou deux parois assumant chacune deux rôles, résistance mécanique à chaud, comme on vient de le dire, et résistance chimique à chaud par les aciers et alliages dits inoxydables.

4º C'est cette dernière catégorie d'aciers qui nous paraît d'ailleurs susceptible de nombreuses applications et d'une généralisation très étendue dans les appareils de physique.

Non seulement pour les problèmes particuliers de résistance chimique à chaud vis-à-vis des atmosphères oxydantes, hydrogénées et même sulfureuses, mais pour la conservation de l'aspect et de la qualité de surface à froid.

Pour les appareils de précision, l'état de surface a une importance primordiale; il faut éviter son altération et également son entretien qui se fait par des matériaux toujours abrasifs. Aussi devraient-ils être établis en aciers ou alliages inoxydables qui, se présentant avec toute la gamme — ferritique, martensitique, austénitique — offrent la variété de propriétés mécaniques désirable.

Pour ne citer qu'un exemple, c'est déjà par tonnes que s'exprime la consommation d'inoxydables pour la fabrication des balances. Ce n'est là, à notre avis,

qu'un commencement.

Bien entendu, je laisse délibérément de côté les alliages doués de propriétés physiques spéciales (dilatation, propriétés thermiques, électriques et magnétiques), domaine dans lequel ont été accomplies d'étonnantes performances qui ont été déjà présentées ici même, notamment par P. Chevenard.

Problèmes de science appliquée et de science pure. — D'une manière plus générale, les problèmes métallurgiques sont complexes; on ne peut les simplifier arbitrairement pour n'en prendre qu'une portion, c'est d'ailleurs là un caractère des problèmes de science appliquée, ce que H. Le Chatelier appelait science industrielle, laquelle, sous cet aspect, apparaît souvent plus difficile et plus ingrate que la science pure.

Plus difficile, par la complexité des problèmes et la nécessité d'apporter, dans un délai réduit, une solution même provisoire en raison du caractère impératif et d'intérêt général qui s'y attache.

Plus ingrate, parce que la liberté d'action, la

fantaisie intellectuelle, les loisirs d'exécution ne peuvent s'y donner libre cours.

En science pure, on peut choisir son sujet, le simplifier en le circonscrivant dans le domaine des possibilités expérimentales et le dégageant des phénomènes accessoires ou parasites.

En science appliquée le problème est imposé avec toute sa complexité et ses difficultés. expérimentales.

Qu'une thèse de doctorat soit prolongée d'une ou plusieurs années, cela n'aura le plus souvent de conséquences que pour son auteur; qu'un problème de science industrielle demeure en suspens, cela peut avoir des conséquences pour toute l'industrie, et même parfois, pour tout le pays. S'il y a erreur, l'auteur pourra en éprouver sévèrement la responsabilité dans son avenir.

- D. Rôle des solutions approchées ou temporaires. Aussi le métallurgiste devra souvent se contenter de solutions imparfaites, provisoires, mais qui n'en sont pas moins fécondes : en voici trois exemples :
- 1º Le fait d'avoir lié le durcissement structural à une précipitation fine dans une solution solide sursaturée, a permis une généralisation et des conséquences extrêmement heureuses alors que le phénomène est plus complexe et plus varié;
- 2º Les courbes caractéristiques de trempe comportent des simplifications, une généralisation et une schématisation qui peuvent être jugées excessives. Il n'en est pas moins vrai qu'elles permettent une compréhension et une présentation d'ensemble de l'opération de trempe que l'on chercherait vainement ailleurs;
- 3º L'explication de la passivité chimique par les couches invisibles d'oxydes ou autres produits de réaction, n'est peut-être qu'une expression simplifiée de la réalité, une première approximation, mais elle a permis une généralisation très féconde des alliages résistant chimiquement et des traitements passivants.

Bien plus, l'utilisation précède souvant la connaissance même de la nature du phénomène, il suffit que les lois en soient établies : l'invar a été employé bien avant qu'on connaisse le mécanisme intime mis en jeu. S'il avait fallu attendre l'explication correcte des résultats annoncés dans la thèse de doctorat de Willm, en 1908, sur les alliages aluminium magnésium, l'essor de l'aviation ne se serait pas produit; il est vrai que nous ne le regretterions peut-être pas autant maintenant.

C'est d'ailleurs un peu ce qui se passe pour la thermodynamique par rapport à l'atomistique : l'une permet d'énoncer des règles et lois sous une forme abstraite, algébrique, l'autre nous donne l'impression d'assister aux phénomènes dans leur

mécanisme intime.

E. Quelques problèmes théoriques. — Mais la nécessité d'analyser les phénomènes bruts, d'en faire l'inventaire, de s'efforcer d'en établir les lois, fait surgir d'autres problèmes de science pure dont certains sont de nature à retenir l'attention des physiciens du point de vue théorique.

Voici quelques-uns à titre d'exemple :

- Mécanisme de la déformation des agrégats et de l'influence de la finesse de structure;
  - Mécanisme de la fatigue et du fluage;
- Relations éventuelles entre les divers phénomènes liés à l'agitation atomique : diffusion, recristallisation, viscosité, etc.;
- Nature de la transition dans la rupture des ferrites et des phénomènes connexes de fragilité au bleu, de fragilité par revenu, etc.;

— Origine de la dureté de la martensite et mécanisme de la transformation martensitique;

— Période d'inhibition ou de retard dans la décomposition de l'austénite à l'état instable (1).

Peut-être la spectroradiographie projettera la lumière sur ces points.

On doit en effet espérer que cet admirable moyen d'investigation, qui a apporté de si précieux renseignements sur la trempe des alliages légers d'aluminium, jettera également sa clarté sur les phénomènes présentés par l'acier.

F. Spectroradiographie et micrographie.

Jusqu'à présent, en effet, les nombreuses et importantes études auxquelles les phénomènes de trempe de l'acier ont donné lieu ont été conduites par l'analyse thermophysique et la micrographie, les rayons X n'ayant apporté que la confirmation décisive des deux formes allotropiques du fer et la nature de martensite.

Cela tient en partie aux difficultés expérimentales rencontrées par la spectroradiographie des aciers (spectres compliqués plus difficiles à interpréter et nécessitant des poses prolongées voilant l'image photographique, choix de l'anti-cathode, etc.), difficultés qui ont été soulignées par le professeur Bragg, et aussi peut-être parce que, dans ces phénomènes de trempe, la solution solide mère, c'est-à-dire l'austénite, ne paraît pas subir de modification de réseau, tandis que la structure micrographique du précipité apparaît jouer un rôle important.

Il sera puéril, pour ne pas dire ridicule, d'établir une hiérarchie ou une comparaison entre les deux méthodes, micrographique et spectroradiographique, en parlant de la supériorité, de l'ancienneté ou de l'actualité de l'une par rapport à l'autre. Chacune a ses avantages et ses déficiences, ses domaines parti-

(1) L'étude de l'effet du fractionnement des séjours isothermes (Jolivet et Portevin) et des déformations (Jolivet et de Lacombe) permet de conclure à la formation de germes préparant la décomposition.

culiers d'efficacité et de sensibilité. Il faut y avoir recours conjointement et les contrôler mutuellement.

Pour ne citer en exemple que celui du durcissement structural ou de précipitation d'une phase à partir d'une solution solide sursaturée, ce phénomène peut être étudié:

- soit par micrographie, en observant directement les particules précipitées dès qu'elles deviennent visibles aux plus forts grossissements,
- soit par spectroradiographie : apparition des taches de diffraction dues au précipité et variation du paramètre cristallin de la solution mère.

Suivant les cas, le microscope est en avance sur les rayons X ou inversement pour déceler la précipitation; par contre, lorsque celle-ci est précédée de la formation d'une surstructure, seule la spectroradiographie est efficace.

Ces deux méthodes sont d'ailleurs spécifiques de deux degrés de structure entre lesquels on ne saurait établir de hiérarchie.

G. Apports de la métallographie à la physique. — Pour en revenir aux problèmes théoriques que nous avons cités, la spectroradiographie, qui a déjà fourni de précieux et uniques renseignements sur le fluage, la fatigue, les modes de déformations et de transformation, etc., donnera encore de fécondes indications.

Si la physique peut ainsi prêter son précieux concours aux problèmes scientifiques posés par l'étude des métaux, inversement, la métallurgie ou science des métaux, a apporté son contingent aux connaissances scientifiques; qu'il suffise de citer le rôle des gaz dans les métaux et le mécanisme de leur intervention, les phénomènes de corrosion intergranulaire, de déformation des agrégats cristallins plastiques, etc. L'application des méthodes purement physiques est récompensée par l'acquisition de nouvelles données; citons l'analyse spectroradiographique, qui, par la mise au point du dosage de quantités infimes d'Al, de Mo, de V, etc., a rendu à la fois service à la métallurgie et à la science, en permettant de réformer certaines notions admises:

Si les résistances et propriétés mécaniques actuelles, tant pour les aciers que pour les alliages légers, n'ont pu être obtenues qu'en faisant appel à l'étude des transformations et états hors d'équilibre, inversement cette étude a accru et modifié profondément nos connaissances sur ces phénomènes qui, auparavant, étaient plutôt rudimentaires et inexactes. Il est peu de branches de l'industrie qui aient été mêlées plus intimement aux progrès scientifiques que la métallurgie; non seulement elle mis à profit les découvertes de la science pure, mais ce sont les laboratoires métallurgiques qui ont créé la science des métaux ou métallographie.

#### Conclusions.

En esquissant ce tableau des services réciproques, passés et futurs, échangés entre la physique et la métallographie, je me posais la question, un peu puérile, de savoir si les progrès dans ce domaine des applications de la science à la métallurgie étaient comparables à ceux, merveilleux, accomplis dans le domaine de la physique pure.

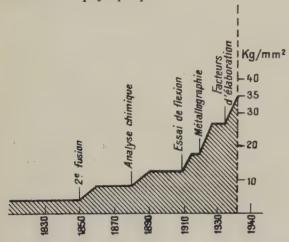


Fig. 2. — Progrès de la résistance des fontes grises et principaux facteurs y ayant contribué.

Dans Regards sur le monde actuel, Paul Valéry s'exprime ainsi :

« Je me suis essayé autrefois à me faire une idée positive de ce que l'on nomme « progrès ». Éliminant donc toute considération d'ordre moral, politique ou esthétique, le progrès me parut se réduire à l'accroissement très rapide et très sensible de la puissance (mécanique) utilisable par les hommes et à celui de la précision qu'ils peuvent atteindre dans leurs prévisions. Un nombre de chevaux-vapeur, un nombre de décimales vérifiables, voilà des indices dont on ne peut douter qu'ils n'aient grandement augmenté depuis un siècle. »

Ainsi, puissance mécanique et précision sont apparues à l'éminent écrivain comme caractéristiques du progrès sous une forme susceptible d'évaluation numérique.

D'autre part, il y a quelques années, par manière de fantaisie et, à mon excuse, après un banquet, je crois, j'avais énoncé la proposition, en apparence un peu saugrenue, que le progrès était fonction exponentielle A 10<sup>kt</sup> du temps t. En voici deux exemples touchant la physique:

1º D'après notre regretté ancien président, Ch.-Ed. Guillaume [3], on gagne en métrologie une décimale tous les 50 ans : le progrès est bien une exponentielle de 10, le coefficient K de l'exponentielle étant 0,02, t étant exprimé en années.

2º L'Astronomie stellaire statistique, où le progrès peut être défini soit par le nombre d'étoiles dont on connaît les caractéristiques, soit par l'erreur

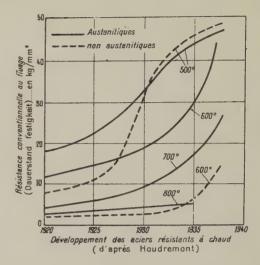


Fig. 3. - Progrès de la résistance au fluage à chaud des aciers.

moyenne des observations de positions des étoiles. H. Mineur [4] a, dans ces deux derniers cas, pu préciser qu'actuellement le coefficient K de l'exponentielle du progrès astronomique est entre 0,01 et 0,02, le temps étant exprimé en années.

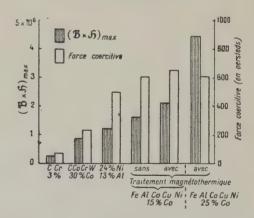


Fig. 4. — Progrès des aimants permanents.

Jetons maintenant un coup d'œil sur les progrès de la métallurgie dans les 100 dernières années :

Pour la pureté des métaux industriels, l'exemple le plus frappant est celui de l'aluminium (on pourrait y adjoindre celui du zinc) pour laquelle on a gagné deux décimales en 20 ans, plus rapidement qu'en métrologie.

Pour les propriétés mécaniques, les fontes offrent dans la progression de leur résistance, un exemple caractéristique de l'influence des procédés et connaissances scientifiques résumé par le graphique ci-joint (fig. 2): le coefficient de l'exponentielle ressort à 0,011 — 0,012 comparable à celui de l'astronomie.

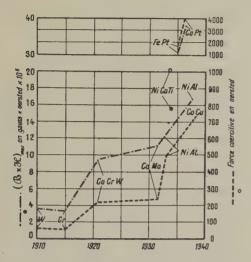


Fig. 5. - Progrès des aimants permanents.

Une allure analogue se constate pour ces 20 dernières années dans les courbes représentant, d'après Houdremont, les progrès des aciers résistant à chaud (1).

(1) Il ne s'agit ici que des aciers proprement dits et non des alliages spéciaux au nickel qui avaient déjà apporté il y a 30 ans des solutions équivalentes à celles atteintes bien plus tard par ceux-ci.

Mais pour les qualités des aimants permanents, les progrès résumés dans les graphiques ci-joints (fig. 4 et 5) sont plus rapides: pour la force coercitive on aurait K = 0.03. De même ordre apparaissent

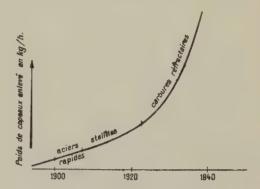


Fig. 6. — Progrès des aciers et alliages de coupe.

les progrès dans les aciers et alliages pour outils qualifiés par le poids des copeaux enlevés à l'heure (fig. 6): on a K = 0.034.

Enfin, dans les moteurs à explosion où l'allègement par cheval-vapeur, caractéristique du progrès, est dû pour une notable partie à la métallurgie, on atteint K = 0.047.

De telles constatations sont de précieux encouragements à poursuivre dans la voie parcourue.

Manuscrit reçu le 6 novembre 1942.

### BIBLIOGRAPHIE.

- [1] A. PORTEVIN, Rev. Univ. Mines, 8° série, 1939, 20, p. 320.
- [2] H. JOLIVET et A. PORTEVIN, C. R. Acad. Sc., 1938, 108, p. 1498.
- [3] CH.-ED. GUILLAUME, Bulletin scientifique des Étudiants de Paris, juillet 1922.
- [4] H. MINEUR, Histoire de l'Astronomie stellaire, Hermann, 1934.

# ACTIONS DU CHAMP ÉLECTRIQUE SUR LA LUMINESCENCE EXCITÉE PAR LES RADIATIONS DE COURTE LONGUEUR D'ONDE

Par Georges DESTRIAU. École Centrale des Arts et Manufactures, Paris.

Sommaire. — L'auteur étudie spécialement l'action des champs électriques sinusoïdaux de fréquence 50 p/sec sur les sulfures phosphorescents préalablement soumis à la seule action des radiations de courte longueur d'onde (Rayons X). Les champs utilisés ont des intensités inférieures à celles qui sont nécessaires pour produire l'effet de luminescence propre et les substances sont préservées de toute irradiation infrarouge, laquelle, comme l'a déjà montré l'auteur, viendrait perturber les phénomènes observés.

L'illumination fugace est d'autant plus vive que l'action du champ suit de plus près l'excitation aux rayons de courte longueur d'onde, l'étude de l'évolution de la somme de lumière libérée en fonction du temps de repos (temps écoulé depuis la fin d'irradiation jusqu'à l'époque où l'on fait agir le champ) et de l'intensité du champ montre que celui-ci agit sur des centres de longue durée, à évolution d'autant plus lente que le champ est lui-même plus intense. L'illumination fugace est suivie d'une luminescence plus faible à déclin assez rapide.

Par contre, l'évolution du déclin de la phosphorescence résiduelle normale n'est pas modifiée par le champ, mais celui-ci réduit légèrement la luminescence observée et cet effet extincteur est d'autant plus notable que les centres sont de courte durée. Certaines substances à phosphorescences brèves ne sont même plus sensibles qu'à ce seul effet extincteur, lequel est au contraire extrêmement faible pour les substances à phosphorescence persistante.

En résumé, il y a parallélisme entre l'action du champ et celle des radiations. Les champs peu intenses comme les radiations de faible énergie (infrarouge) éteignent la phosphorescence visible des sulfures et accélèrent la luminescence latente. Les champs intenses comme les radiations de grande énergie (ultraviolet, rayons X) excitent la luminescence visible.

L'étude des diverses lois de déclin obtenues pour une même substance conduisent l'auteur à considérer comme purement empiriques les relations hyperboliques communément admises et à rejeter l'hypothèse d'une réaction genre « bimoléculaire » suggérée par certains auteurs, il esquisse les bases d'une théorie statistique et propose une formule simplifiée :

$$B = B_0 e^{-a\sqrt{t}}$$
 (B, brillance)

ne nécessitant qu'une seule constante arbitraire.

Lorsque le champ est maintenu en permanence dès le début de l'irradiation aux courtes longueurs d'onde, on observe des phénomènes identiques aux précédents, bien que moins intenses lorsqu'on cesse de faire agir le champ, ces phénomènes paraissent donc accompagner plus généralement toute modification du régime électrique.

#### I. — Introduction.

Parmi les diverses actions des champs électriques sur les composés phosphorescents [1] la plus anciennement connue est l'illumination fugace des substances phosphorescentes préalablement excitées, phénomène signalé pour la première fois par Gudden et Pohl [2], je m'étais jusqu'ici peu attaché à son étude, laquelle, comme on le verra dans la présente note, révèle une action bien plus complexe que ce qui en avait été dit jusqu'ici. Je rappelle d'abord brièvement les résultats acquis sur ce sujet, la substance phosphorescente étant irradiée par des rayons de courte longueur d'onde (ultraviolet ou rayons X) à l'exclusion de toute irradiation infrarouge, même simultanée, il se produit une illumination fugace lorsqu'on applique le champ. Il est bien entendu que la substance baignant dans l'huile est de plus complètement isolée des électrodes par des lamelles de mica, il ne passe donc aucun courant par conductibilité.

Les champs alternatifs produisent des effets bien

plus remarquables, probablement comme je l'ai déjà indiqué à cause des effets de polarisation de la substance luminescente. Dans ce qui suit, j'utiliserai donc toujours les champs alternatifs sinusoïdaux de fréquence 50 p/sec. J'ai eu l'occasion de signaler que l'action accélératrice du champ se manifestait uniquement sur les centres de longue durée, en outre lorsqu'on attend suffisamment longtemps pour que la substance ne présente plus de phosphorescence résiduelle visible, l'illumination fugace est suivie d'une luminescence plus faible persistant durant quelques instants.

Je précise enfin pour terminer, que dans l'étude qui va suivre, toutes les mesures de brillance ont été réalisées à l'aide d'une cellule photovoltaïque débitant directement sur un galvanomètre sensible peu résistant. L'excitation des substances a été faite par irradiation dans un faisceau de rayons X (tension maxima 73 kV), enfin les champs utilisés avaient des intensités inférieures à celles qui sont nécessaires pour produire l'effet de luminescence propre.

## II. — Complexité de la loi de déclin.

Si le déclin des fluorescences se présente suivant une exponentielle simple, le déclin des phosphorescences, au contraire, se présente suivant une loi plus compliquée qu'on a l'habitude de représenter sous une forme empirique

$$B = A\left(1 + \frac{t}{\alpha}\right)^{-n} \tag{1}$$

simplifiée quelquefois, si  $\alpha$  est suffisamment faible, sous la forme

$$B = A't^{-n}, (2)$$

B, brillance,

 $A, A', \alpha, n,$  des constantes,

t, temps.

Pour interpréter cette relation, certains auteurs [3] ont suggéré l'hypothèse d'une réaction du genre bimoléculaire, on retrouve bien la forme précédente, mais avec un exposant n=2; or, dans la pratique n est presque toujours différent de cette valeur et peut même en être assez éloigné. La rapidité du déclin est caractérisée dans la relation (1) par l'ensemble des deux constantes n et  $\alpha$ ; nous allons voir que pour une même substance, il existe malheureusement plusieurs lois possibles de déclin, nécessitant à la fois des valeurs différentes de n et de  $\alpha$ , ce qui me paraît souligner le caractère arbitraire de cette relation.

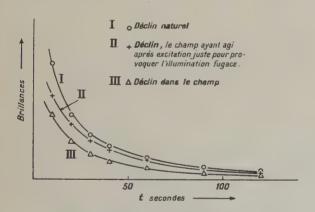


Fig. 1. — Déclin de la phosphorescence du sulfure mixte SZn-SCd.

Considérons un sulfure mixte zinc-cadmium, à phosphorogène de cuivre, nous pouvons envisager d'abord la loi de déclin naturel du sulfure préalablement irradié (courbe 1, fig. 1) on obtient la relation simplifiée (2) avec n=1,06, cette loi d'évolution n'est d'ailleurs pas modifiée par l'action du champ électrique, la courbe de décroissance se trouve simplement légèrement en dessous de la décroissance naturelle (courbes II et III, fig. 1), je reviendrai un peu plus loin sur ce point particulier. Cherchons maintenant à déterminer l'évolution dans

le temps de l'ampleur de l'illumination fugace, à cet effet irradions jusqu'à saturation (environ 40 sec), puis laissons la substance au repos pendant le temps t, appliquons alors le champ, lors de l'illumination fugace le galvanomètre fonctionne en

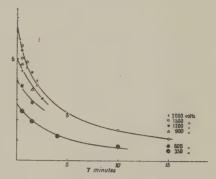


Fig. 2. — Évolution de la luminescence latente du sulfure mixte SZn-SCd.

balistique, l'élongation maximum étant proportionnelle à la « somme de lumière » S libérée, traçons la courbe S=f(t), (courbes fig. 2 pour diverses brillances d'excitation), nous obtenons ainsi la loi d'évolution de la luminescence latente dans

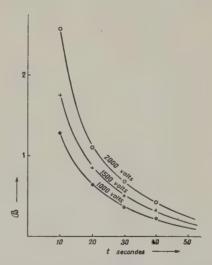


Fig. 3. — Déclin de la luminescence persistante excitée par le champ (sulfure Guntz 107).

le temps, la relation (2) est encore valable, mais avec un exposant n=0.64 différent du précédent. Enfin, dans une dernière série d'expériences suivons le déclin de la luminescence résiduelle consécutive à l'illumination fugace, cette évolution est tellement rapide (quelques secondes), qu'il est ici impossible de l'étudier avec quelque précision par notre méthode de mesure.

Cette évolution est un peu plus lente pour un échantillon de sulfure de zinc (Guntz 107) à phosphorogène de cuivre, j'indique sur la figure 3 l'allure des courbes de décroissance consécutives dans ce cas, à l'illumination fugace, la décroissance est convenablement représentée par la relation (2) avec n=1,4 quelle que soit la tension appliquée. Pour cette même substance, j'indique (fig. 4) la

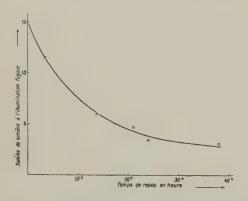


Fig. 4. — Évolution de la luminescence latente du sulfure de zinc (Guntz 107).

courbe S = f(t) fournissant l'évolution de la somme de lumière libérée à l'illumination fugace en fonction du temps de repos, on obtient la relation (1) avec n = 0.96 et  $\alpha = 5.7$  h. Enfin, la loi de déclin naturel de la phosphorescence conduit à n = 0.75 et  $\alpha = 3.8$  sec. cette loi de déclin comme pour la substance précédente, n'est pas modifiée par l'action du champ électrique, toutefois étant donnée la persistance ici appréciable de la luminescence consécutive à l'illumination fugace, il est nécessaire de faire agir le champ dès le début de l'excitation aux rayons X, ou sinon l'irradiation étant effectuée hors du champ et celui-ci n'étant appliqué qu'à l'origine du déclin, il est nécessaire de corriger les lectures, de la brillance due à l'évolution de la luminescence consécutive à l'illumination fugace provoquée dès le début de l'action du champ. Sans cette précaution, la courbe de déclin dans le champ semble apparamment différente (fig. 5, où pour faciliter la comparaison les deux courbes partent de la même ordonnée).

Ces différences considérables dans les diverses lois d'évolution possibles des luminescences excitées dans une même substance illustrent l'extrême complexité de structure des composés phosphorescents et nous conduisent à admettre comme l'a suggéré Maurice Curie [4] qu'en fait il existe des centres luminogènes d'espèces variées, caractérisés par des vies moyennes différentes. La loi de déclin serait alors représentée par une somme d'exponentielles, et les centres à vie brève étant rapidement désactivés, la « période » apparente (temps nécessaire

pour que la brillance baisse de moitié) devient de plus en plus longue à mesure qu'évolue la phosphorescence. On a quelque chose d'analogue à ce qui se passe lorsqu'on filtre un faisceau hétérogène de rayons X, le faisceau émergeant devenant de plus en plus « dur ».

On peut alors poser pour loi d'évolution

$$B = B_0 e^{-\frac{t}{\delta}}, \tag{3}$$

0 fonction lui-même du temps représente la vie moyenne résultante à l'instant t. Pour atteindre théoriquement la fonction  $\theta$  de t, il serait nécessaire de connaître la répartition statistique des centres,

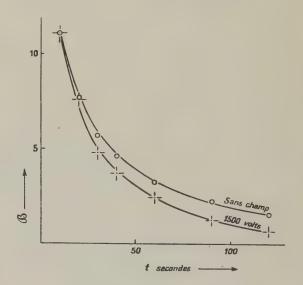


Fig. 5. — Courbe de déclin apparente du sulfure de zinc (Guntz 107).

c'est-à-dire ( $dn_0$ , étant le nombre de centres activés de vies moyennes comprises entre  $\tau$  et  $\tau + d\tau$ , présents au temps zéro origine du déclin), de connaître la fonction  $f(\tau)$  telle que

$$dn_0 = n_0 f(\tau) d\tau,$$

( $n_0$  nombre total de centres).

Dans ces conditions au temps t il resterait dn centres activés de cette espèce

$$dn = dn_0 e^{-\frac{t}{\tau}} = n_0 f(\tau) e^{-\frac{t}{\tau}} d\tau$$

par unité de temps, il s'en désactive

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(\mathrm{d}n) = -\frac{n_0}{\tau}f(\tau)e^{-\frac{t}{\tau}}\,\mathrm{d}\tau,$$

la part de brillance dB due à ces centres étant proportionnelle à cette quantité, on a

$$dB = -A \frac{n_0}{\tau} f(\tau) e^{-\frac{l}{\tau}} d\tau,$$

(A coefficient de proportionnalité) d'où la brillance à l'instant t:

$$B = -A n_0 \int_0^{\infty} \frac{1}{\tau} f(\tau) e^{-\frac{t}{\tau}} d\tau, \qquad (4)$$

il semble en effet logique d'admettre A indépendant de  $\tau$ , car aux petites déformations près des bandes d'émission [5] signalées pour les champs très intenses, celles-ci restent identiques quel que soit le mode d'excitation et ne subissent aucune déformation au cours du déclin, ce qui suggère que la probabilité pour un centre d'émettre telle ou telle radiation de la bande d'émission est indépendante de sa vie moyenne.

A défaut de la connaissance exacte de la fonction  $f(\tau)$  on peut revenir à la formule (3) en tentant une relation empirique entre  $\theta$  et t, or si l'on admet d'une part que toute vie moyenne aussi grande qu'elle soit est peu probable mais non point impossible, que d'autre part, pour t=0,  $\theta$  soit extrêmement faible (centres à vie très courte immédiatement désactivés), on peut représenter de manière approchée  $\theta$  en fonction de t par une loi parabolique simple  $\theta^2 = Ct.$ 

La relation (3) prend alors la forme

$$B = B_0 e^{-a\sqrt{t}}, (5)$$

a étant une constante caractérisant à elle seule la loi de déclin. Dans cette hypothèse  $\log B$  est fonction linéaire de  $\sqrt{t}$ , cette relation appliquée aux cas précédents s'applique avec le même degré d'approximation que la relation hyperbolique empirique (1), on obtient :

Sulfure mixte
SZn. SCd.

Sulfure mixte
SZn. SCd.

Evolution, somme de lumière libérrée lors de l'illumination fugace à l'époque 
$$t$$
 après irradiation.....  $a=6,3.10^{-2}$ 

Evolution, luminescence consécutive à l'illumination fugace...  $a=0,58$ 
Déclin naturel...  $a=0,58$ 
Déclin naturel...  $a=0,20$ 

Évolution, somme de lumière libérrée lors de l'illumination fugace à l'époque  $t$  après irradiation.....  $a=0,40.10^{-2}$ 

La constante (a) est d'autant plus élevée que l'évolution est rapide. Je propose donc de substituer à la relation empirique (I) qui nécessite pour carac-

tériser le déclin 2 constantes n et  $\alpha$ , la relation (5) qui représente aussi bien les résultats expérimentaux avec une seule constante caractéristique (a). Pour obtenir une expression théorique complète de la loi d'évolution suivant l'expression (4), il serait nécessaire de connaître la fonction  $f(\tau)$ . Dans l'état actuel de nos connaissances, ceci me paraît délicat, l'action accélératrice du champ se porte uniquement sur certains centres de longue durée et nous verrons même plus loin que l'action du champ sur les centres de courte durée est précisément opposée, tout au plus pourrait-on essayer d'expliciter cette fonction pour la loi de déclin naturel. On peut envisager par exemple dans ce cas une répartition statistique autour d'une valeur probable το suivant la loi des écarts de Gauss:

$$f(\tau) = \frac{k}{\sqrt{\pi}} e^{-k^2 (\tau - \tau_0)^2},$$

bien qu'en toute rigueur, la loi de Gauss ne puisse s'appliquer ici où les valeurs de  $\tau$  sont nécessairement positives. L'application de cette relation fournit bien des courbes suivant l'allure des résultats expérimentaux, mais des mesures plus complètes sont nécessaires pour vérifier ce point avec plus de précision.

Enfin, je rappellerai que l'étude des diverses actions accélératrices sur la luminescence latente, irradiation infrarouge, élévation de température et champ électrique, montre que ces actions se portent sur des centres de longue durée de natures différentes [6], on conçoit ainsi l'extrême complexité de structure des substances phosphorescentes et le caractère bien aléatoire de l'hypothèse d'une réaction « bimoléculaire » de recombinaison entre un électron et son vide positif suggérée par certains auteurs pour interpréter la forme de la relation (1) dont j'ai souligné le caractère empirique.

# III. — Somme de lumière libérée à l'illumination fugace, en fonction de la brillance durant l'excitation et du champ appliqué.

Dans une étude antérieure (loc. cit.) je m'étais attaché à déterminer le maximum de la brillance tout au début de l'illumination fugace, les mesures étaient délicates du fait qu'il s'agit d'un phénomène instantané, j'ai montré que ce maximum dépendait de la durée d'irradiation et tendait vers une limite de saturation atteinte pratiquement au bout de 20 à 30 sec d'irradiation.

Je me suis placé dans les expériences suivantes de telle façon que la durée d'irradiation soit suffisante pour atteindre cette saturation. Ceci posé, la somme de lumière libérée à l'illumination fugace est une fonction de la brillance B d'excitation et du champ appliqué (au lieu du champ je prendrai comme variable la d. d. p. efficace appliquée entre les électrodes, quantité qui lui est proportionnelle) on obtient les courbes (fig. 6 et 7), respectivement pour les sulfures mixtes zinc-cadmium et SZn-107, aux faibles brillances d'irradiation la somme de lumière libérée S est aux erreurs d'expériences

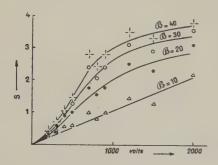


Fig. 6. — Somme de lumière à l'illumination fugace (sulfure mixte S Zn-S Cd).

près proportionnelle à la d. d. p. appliquée; pour les brillances d'irradiation plus fortes les courbes tendent vers une limite quand le champ augmente suffisamment. On conçoit en effet que lorsque le champ est suffisamment intense pour désactiver tous les centres y compris les plus stables, un nouvel accroissement de champ ne saurait plus produire

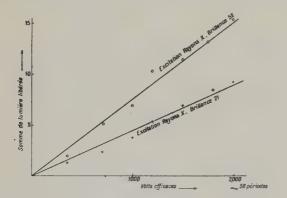


Fig. 7. — Somme de lumière à l'illumination fugace (SZn Guntz 107).

d'accroissement de la somme de lumière libérée, l'allure quasi rectiligne des courbes à brillance d'irradiation faible peut alors s'interpréter par leur allure extrêmement tendue.

L'examen de ces courbes peut fournir un aperçu de la répartition statistique des centres. Je rappelle à ce sujet que dans le cadre de la théorie classique de Wilson, on admet que l'électron responsable de la phosphorescence vient se placer sur un niveau énergétique AB de l'atome phosphorogène (fig. 8) situé entre les deux dernières bandes du réseau cristallin, M dernière bande normalement pleine, et N bande de conductibilité; (u) représentant la différence d'énergie entre les bandes M et N, v la différence d'énergie entre le niveau AB et la bande N,

les différentes espèces de centres luminogènes correspondraient à diverses valeurs possibles de v. Si l'on admet que l'énergie v en électron-volts des centres désactivés est pour une cellule donnée proportionnelle à la tension V minimum nécessaire à leur désactivation, le nombre de centres

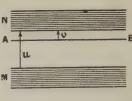


Fig. 8.

de cette espèce est alors proportionnel à la somme de lumière libérée lors de l'illumination fugace. On peut ainsi d'après les courbes de la figure 6, évaluer le nombre de centres luminogènes dont les énergies v sont comprises entre deux valeurs données; à titre indicatif j'indique sur la figure 9 les résultats obtenus d'après la courbe B=40, de la figure 6.

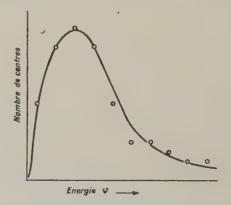


Fig. 9. - Répartition des centres luminogènes.

# IV. — Transferts d'activation entre centres de longue durée.

La substance ayant été préalablement irradiée, puis soumise à un champ de valeur efficace H caractérisé par une d. d. p. V entre les électrodes, un certain nombre de centres se trouvent désactivés, mais si nous sommes suffisamment loin de la valeur V de saturation mise en évidence au chapitre précédent, il reste encore dans la substance un certain nombre de centres de longue durée non désactivés. L'excitation de ces centres peut se transmettre aux centres déjà désactivés qui ainsi s'activent de nouveau, si bien qu'au bout d'un certain temps t une nouvelle application du même champ peut fournir une nouvelle illumination fugace, la somme de lumière libérée lors de cette deuxième illumination est une fonction du temps de repos qui commence par croître, passe par un maximum, puis décroît vers zéro.

A l'époque du maximum il y a égalité entre le nombre de centres activés reformés dans l'unité de temps aux dépens des centres de plus longue durée et le nombre de centres désactivés dans l'unité de temps par évolution spontanée.

On obtient un résultat identique plus général en désactivant dès fin d'irradiation par une tension  $V_1$ , puis après un temps t en faisant agir une tension supérieure  $V_2$ ; l'évolution de la somme de lumière  $S_2$  libérée lors de cette deuxième illumination est une fonction du temps représentée sur la figure 10.

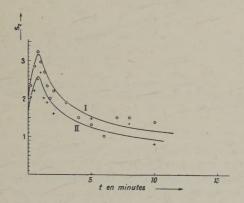


Fig. 10. — Transferts d'activation. Courbe I:  $V_1 = 1000$  volts;  $V_2 = 2000$  volts. Courbe II:  $V_1 = 800$  volts;  $V_2 = 1600$  volts.

Au delà du maximum le déclin est conditionné par l'évolution des centres de plus longue durée, l'application de la relation (5) fournit en effet pour valeurs de la constante (a) 5,2.10<sup>-2</sup> pour la courbe I et 4,2.10<sup>-2</sup> pour la courbe II (t exprimé en secondes), ces valeurs sont d'ailleurs voisines mais légèrement inférieures à celle trouvée pour l'évolution de la luminescence latente (6,3.10<sup>-2</sup> d'après la figure 2), ce qui paraît indiquer que les plus hautes tensions agissent sur des centres de plus grande durée.

# V. — Action extinctrice du champ sur les centres de courte durée.

Il s'agit d'un phénomène de bien moindre importance caché en général par l'illumination fugace et qui de ce fait était jusqu'ici passé inaperçu. Lorsqu'en cours d'irradiation on applique le champ électrique, on obtient d'abord le phénomène d'illumination fugace traduisant l'action du champ sur les centres de longue durée déjà excités, cette perturbation passagère étant évanouie la cellule photoélectrique accuse une diminution permanente de la brillance, tout se passe comme si la substance, sous l'action du champ, était légèrement moins sensible aux radiations de courte longueur d'onde.

Le phénomène est d'autant plus sensible que la

substance présente une phosphorescence à évolution plus rapide; le phénomène très faible avec SZn 107 est bien plus notable avec le sulfure mixte SZn-SCd, il est encore bien plus remarquable avec les sulfures de zinc à faible persistance utilisés pour les nouveaux écrans radioscopiques; avec ces derniers composés il est même impossible de mettre en évidence le phénomène d'illumination fugace et l'on constate uniquement l'action extinctrice. Je précise qu'il s'agit bien ici d'une action purement extinctrice en dehors de toute irradiation infrarouge, le champ, comme je l'ai signalé dans des études antérieures, accélérant lui-même l'action extinctrice infrarouge.

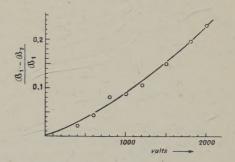


Fig. 11. — Taux d'extinction par le champ (sulfure mixte SZn-SCd).

On peut caractériser l'extinction partielle par ce que j'appellerai le taux d'extinction β

$$\beta = \frac{B_0 - B_1}{B_0}.$$

 $B_0$ , brillance de l'écran irradié en dehors du champ;  $B_1$ , brillance de l'écran irradié dans le champ.

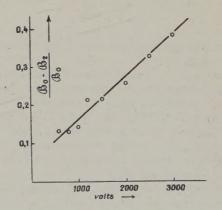


Fig. 12. — Taux d'extinction par le champ (SZn avec addition de nickel).

β est une fonction croissante du champ (ou de la tension appliquée entre les électrodes) (fig. 11 pour SZn-SCd, fig. 12 pour un sulfure à addition de nickel).

Corrélativement, lorsqu'après irradiation le déclin de la phosphorescence s'effectue dans le champ, les brillances sont légèrement plus faibles que celles obtenues hors du champ (courbes II et III, fig. 1).

Dans le cas des substances à phosphorescences brèves ne présentant pas l'effet d'illumination fugace, le taux d'extinction décroît légèrement dans le temps (fig. 13) après une première extinction importante et instantanée, chute AB, la brillance recroît légèrement et tend vers une limite stable, lorsque le champ cesse d'agir on a une nouvelle chute CD extrêmement faible, puis la brillance reprend peu à peu sa valeur initiale.

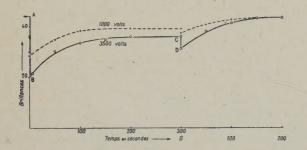


Fig. 13. — Perturbation électrique de la luminescence excitée par les rayons X (écran radioscopique au SZn avec addition de nickel).

 $B_0$  étant la brillance hors du champ il est difficile d'atteindre la valeur  $B_1$  (fig. 13) à l'instant précis où commence à agir le champ, le galvanomètre fonctionne en balistique et il est impossible d'obtenir une lecture correspondant à  $B_1$ ; la brillance croît à nouveau légèrement et se stabilise sur une valeur  $B_2$ , le taux d'extinction est ici

$$\beta = \frac{B_0 - B_2}{B_0},$$

et c'est cette quantité qui est prise comme variable pour la figure 12.

Remarquons en passant que ces substances, dépourvues du phénomène d'illumination fugace au champ électrique, possèdent cependant un état de luminescence latente sensible aux radiations infrarouges, et ceci illustre la possibilité des états activés distincts et l'indépendance des diverses actions accélératrices sur la phosphorescence qui avaient fait l'objet d'une note personnelle (loc. cit.).

Le graphique de la figure 14 permet d'illustrer ce phénomène d'extinction dans le cas du sulfure mixte zinc-cadmium. La courbe I y représente l'évolution du déclin naturel et la courbe II l'évolution du déclin dans le champ. Si le champ n'agit que 20 sec par exemple après la fin de l'irradiation aux rayons X, il se produit instantanément l'illumination fugace B<sub>1</sub> C<sub>1</sub>, puis la luminescence évolue suivant C<sub>1</sub> D<sub>1</sub>, la courbe de décroissance vient alors rejoindre asymptotiquement la courbe II. En ne

faisant agir le champ que plus tard encore, on obtient des courbes identiques  $AB_2 C_2 D_2 - AB_3 C_3 D_3$ , etc.

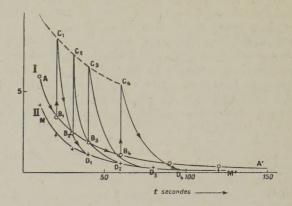


Fig. 14. — Action du champ sur la luminescence du sulfure mixte SZn-SCd. Courbe I, déclin naturel; courbe II, déclin dans le champ.

En fait, sur ce graphique, les points  $C_1$   $C_2$   $C_3$ , etc., devraient se trouver beaucoup plus haut, le maximum de brillance à l'illumination fugace étant considérable vis-à-vis des brillances observées au cours du déclin, les sauts  $B_1$   $C_1$  —  $B_2$   $C_2$  etc., représentent à la même échelle l'amplitude du galvanomètre fonctionnant en balistique.

Cette action extinctrice du champ sur les centres de courte durée me paraît confirmer un travail ancien de Maurice Curie [7] qui attribue l'action extinctrice des radiations infrarouges sur les sulfures phosphorescents à un effet photoélectrique sur les atomes de soufre. Il y a en effet parallélisme complet entre l'action des radiations infrarouges et celle du champ électrique, cette dernière étant simplement instantanée.

Le phénomène d'accélération de la luminescence latente dans un cas comme dans l'autre est dû à l'apport extérieur d'énergie nécessaire pour ramener l'électron de phosphorescence de son niveau métastable AB à la bande de conductibilité N (fig. 8). Le phénomène d'extinction est dû à une ionisation du soufre par effet photoélectrique dans le cas de l'infrarouge et par simple apport d'énergie dans le cas du champ, les électrons du réseau du soufre, dont le libre parcours x dans la direction du champ H est suffisamment grand, acquièrent une énergie  $\varepsilon Hx$ suffisante pour quitter leur niveau normal (¿ charge de l'électron), action absolument identique à celle qui produit la luminescence propre dans les champs plus intenses, et l'on peut dire que le phénomène de luminescence propre observé dans les champs très intenses, rapproché de l'action des radiations de courte longueur d'onde excitatrices de la luminescence, rendent complète l'analogie entre les actions générales des champs électriques et celles des radiations.

# VI. - Phénomène d'inversion.

Nous avons obtenu jusqu'ici l'illumination fugace en faisant agir le champ alternatif après irradiation, faisons-le agir maintenant dès le début de l'irradiation et maintenons-le jusqu'à une certaine époque au cours du déclin, la suppression du champ à cet instant provoque une illumination fugace moins vive mais très appréciable. Le graphique de la figure 15 pour le sulfure mixte zinc-cadmium résume l'allure du phénomène.

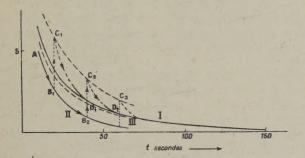


Fig. 15. — Effet d'inversion (sulfure mixte SZn-SCd).

La courbe I fournissant l'évolution de la phosphorescence en dehors du champ et la courbe II dans le champ, irradions à saturation la substance aux rayons X en maintenant l'action du champ. A l'époque zéro, cessons de faire agir les rayons X, la phosphorescence évolue suivant la courbe II, à une certaine époque t du déclin, par exemple 20 sec, supprimons le champ. On obtient l'illumination fugace B, C, et la luminescence évolue hors du champ suivant la courbe C, D, asymptotique à la courbe I. En supprimant l'action du champ un peu plus tard on obtient pareillement les courbes AB<sub>2</sub> C<sub>2</sub> D<sub>2</sub> et ainsi de suite. Les points C<sub>1</sub> C<sub>2</sub> C<sub>3</sub>, etc., ne peuvent être déterminés avec précision pour les raisons déjà signalées, on ne peut étudier qu'une partie des courbes de décroissance C<sub>1</sub>D<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>, etc.; la courbe III donne à la même échelle l'amplitude du galvanomètre fonctionnant en balistique; les sommes de lumière ainsi libérées sont environ cinq fois plus faibles que celles obtenues dans les chapitres précédents; il est cependant remarquable que les phénomènes présentent la même allure, l'illumination fugace paraissant ainsi accompagner les variations du régime électrique permanent. La figure 16 identique à la précédente, fournit les résultats pour un sulfure de zinc à plus grande persistance, suivant l'époque t du déclin à laquelle on supprime le champ, on suit les trajets AM, N, F - AM, N, F, etc., sur ce dernier graphique, le champ étant rétabli uniformément à l'époque t = 150 sec après fin d'irradiation et début du déclin, on obtient de nouvelles illuminations fugaces d'amplitudes respectives FP<sub>1</sub> — FP<sub>2</sub>,

etc., d'autant plus élevées que le temps de repo entre la suppression et le rétablissement du champ a été plus important, la luminescence consécutive à cette deuxième illumination fugace évolue suivant les courbes  $P_1Q_1 - P_2Q_3$ , etc.

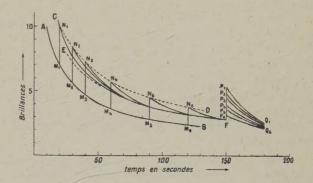


Fig. 16. — Effet d'inversion (sulfure SZn Guntz 107).

Ces phénomènes d'inversion de l'action du champ se manifestent de même sur l'action extinctrice instantanée produite sur les centres de courte durée des substances à phosphorescence brève. Nons avons déjà vu notamment (fig. 13) que le champ étant appliqué, la luminescence décroît instantanément suivant AB, puis recroît légèrement suivant BC, à ce moment en supprimant le champ on obtient une extinction légère CD avant de reprendre progressivement la brillance initiale. Cette deuxième extinction inverse n'est cependant appréciable qu'à condition de prolonger l'action du champ un temps suffisamment long.

Ces phénomènes d'inversion soulignent le caractère statistique du régime permanent qui s'établit dans le champ et sur lequel je m'étais déjà étendu dans l'étude des autres phénomènes d'électrophotoluminescence, notamment dans l'excitation du phénomène de luminescence propre, ces phénomènes accompagnant de manière générale tout changement dans le régime électrique permanent.

Notons que Schmidt, (loc. cit.) opérant à champ constant, avait observé une illumination fugace lorsque le champ était interrompu, il ne saurait s'agir ici à proprement parler d'un phénomène d'inversion, car j'ai déjà montré (loc. cit.) que les substances étant faiblement conductrices, le champ à l'intérieur des cristaux tend à s'annuler par suite du champ antagoniste dû à la polarisation; ainsi lorsque le champ extérieur est interrompu, le champ intérieur prend une certaine valeur qui tend de nouveau progressivement vers zéro suivant une exponentielle dont la constante de temps est  $\frac{K\rho}{4\pi}$ ,

K, pouvoir inducteur spécifique, ρ, résistivité.

### VII. — Conclusions.

L'étude des actions du champ électrique sur les composés luminescents rend complète l'analogie entre ces actions et celle des radiations.

1º Possibilité d'exciter la luminescence (effet de luminescence propre) par les champs très intenses tout comme par l'irradiation aux radiations de grande énergie (ultraviolet, rayons X). Action d'ailleurs commune à toutes les substances fluorescentes ou phosphorescentes.

2º Action extinctrice sur la phosphorescence visible par les champs moins intenses, identique à l'action extinctrice des radiations de faible énergie (infrarouge) et limitée comme elle aux sulfures phosphorescents.

3º Action accélératrice sur la phosphorescence résiduelle latente par ces mêmes champs, identique elle-même à l'action accélératrice des radiations infrarouges et limitée aussi comme elle aux sulfures phosphorescents.

Ces deux derniers phénomènes paraissent d'ailleurs plus généralement accompagner toute modification du régime électrique auquel sont soumis les sulfures phosphorescents. Il est à noter toutefois que n'ayant pas disposé de séléniures phosphorescents, je n'ai pu étudier l'action du champ électrique sur ces substances, sensibles elles aussi aux radiations infrarouges.

Le problème de la structure des substances phosphorescentes reste cependant complexe, il me paraît notamment difficile en l'état actuel des choses, d'interpréter le fait que les champs électriques n'agissent lors de l'illumination fugace, que sur certains centres longue durée particuliers, l'illumination par thermoluminescence ou par irradiation infrarouge pouvant être observée après désactivation par le champ.

Enfin, l'étude de l'évolution des divers phénomènes présentés dans les champs électriques, me paraît incompatible avec la théorie simple du déclin basée sur une réaction genre bimoléculaire, elle suggère plutôt, suivant une idée ancienne de Maurice Curie, une théorie statistique respectant pour chaque espèce de centre, une évolution purement exponentielle.

Qualitativement, les phénomènes étudiés rappellent ceux qui ont été observés par Dechene [8] dans l'action des faibles courants sur des sulfures de zinc humides; ceci ne saurait surprendre puisque dans ces conditions il se produit aux électrodes une chute importante de potentiel, fonction de la densité de courant et de la conductibilité superficielle des microcristaux.

Dans un article prochain, j'exposerai comment les phénomènes sont modifiés par des irradiations complémentaires aux rayons infrarouges.

Manuscrit reçu le 6 novembre 1942.

#### BIBLIOGRAPHIE.

- [1] G. DESTRIAU, Journ. Chim. Phys., 1937, p. 117-327-462;
- Trans. of the Far. Sty, 1939, p. 227.
  [2] GUDDEN et POHL, Zeits. f. Phys., 1920, 2, p. 192. SCHMIDT, F., Ann. d. Phys., 1923, 70, p. 161. - HIN-
- DERER H., Ann. der Phys., 1931, 10, p. 265.
  [3] LEWSCHIN W. L., Acta phys. Pol., 1936, 3, p. 301.
  [4] CURIE MAURICE, C. R. Acad. Sc., 1935, 201, p. 142.
- [5] G. DESTRIAU et P. LOUDETTE, C. R. Acad. Sc., 1939, 208, p. 208; Journ. de phys., 1940, p. 51.
- [6] G. DESTRIAU, C. R. Acad. Sc., 1940, 211, p. 555. [7] CURIE MAURICE, Thèse, Paris 1923.
- [8] DECHENE GEORGES, Journ. de Phys., 1938, p. 109; Soc., franç. de Phys., 1er juillet 1938.